

Institut für Neurowissenschaften und Medizin  
Nuklearchemie (INM-5)

**Bestimmung langlebiger kosmogener ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ )  
und anthropogener ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238,239,240}\text{Pu}$ ) Radio-  
nuklide in Umweltproben mittels  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  
Beschleuniger-Massen-Spektrometrie zur Unter-  
suchung geologischer Vorgänge**

*Hendrik Wiesel*





**Bestimmung langlebiger kosmogener ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ )  
und anthropogener ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238,239,240}\text{Pu}$ ) Radio-  
nuklide in Umweltproben mittels  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  
Beschleuniger-Massen-Spektrometrie zur Unter-  
suchung geologischer Vorgänge**

*Hendrik Wiesel*

### **Berichte des Forschungszentrums Jülich; 4363**

ISSN 0944-2952

Institut für Neurowissenschaften und Medizin

Nuklearchemie (INM-5)

Jül-4363

D 38 (Diss., Köln, Univ., 2013)

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL) unter  
<http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

#### **Zu beziehen durch:**

Forschungszentrum Jülich GmbH

Zentralbibliothek, Verlag

52425 Jülich

Bundesrepublik Deutschland

Tel.: +49 2461 61-5220

Fax: +49 2461 61-6103

E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

für Doris Wiesel



## Kurzzusammenfassung

Die Kombination radioanalytischer Methoden mit der ultrasensitiven Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) erlaubt mittels Bestimmung langlebiger kosmogener und anthropogener Radionuklide in der Umwelt Aussagen über geologische Prozesse. In einer ersten Studie konnte durch die radiochemische Aufarbeitung quarzhaltiger Gesteinsproben aus dem Hinterland des Wohlthat-Massivs, Queen Maud Land, Antarktis, zur Isolierung der in-situ gebildeten kosmogener Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  mittels Messung an der CologneAMS und der ETH AMS die Freilegungsalter zweier Nunataks (Bergspitzen) bestimmt werden. Die Proben wurden nach zwei unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden (Kohl und Nishiizumi 1992, Altmaier 2000) aufgearbeitet und die Ergebnisse verglichen. Die Erkenntnis über die Eisbedeckungsgeschichte des bisher vollkommen unerforschten Gebiets ergaben in annähernder Übereinstimmung mit früheren Resultaten (Altmaier et al. 2010), dass der höher gelegene Nunatak vor ca. 0,75-3,57 Ma freigelegt wurde, während der tiefer gelegene Nunatak vor ca. 0,65-1,10 Ma über das lokale Eisniveau hervor trat. Falls keine tektonische Hebung stattgefunden hat, kann aufgrund der hier gewonnenen  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Datensätze abgeleitet werden, dass sich die Mächtigkeit des Eisschildes als Reaktion auf die globale Abkühlung vom Polzentrum her in Richtung Küste reduziert hat. Der Rückgang des Eises liegt im Submillimeterbereich pro Jahr.

Zu einer weiteren Studie der Arbeit wurden zur Untersuchung des anthropogenen Einflusses auf die Bodenerosion in der Landwirtschaft, aus südafrikanischen Bodenproben das Fallout  $^{(238),239,240}\text{Pu}$  radiochemisch nach Priest et al. (1999) isoliert und mittels AMS nachgewiesen. Die Aufarbeitungsmethode wurde speziell für die CologneAMS angepasst und erfolgreich etabliert, jedoch wurden einige Proben zur Validierung an der ANU AMS gemessen. Zur Kreuzverifizierung des Pu-Datensatzes wurde das ebenfalls aus dem Fallout stammende  $^{137}\text{Cs}$  durch die  $\gamma$ -Spektrometrie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass innerhalb der ersten ~ 20 Jahre intensiver landwirtschaftlicher Nutzung ~50 % des Nuklidinventars aus den Ökosystemen ausgetragen wurden. Da Plutonium und Cäsium vorwiegend an Feinpartikelfractionen (Schluff) absorbiert, korreliert der Verlust des Fallout-Inventars direkt mit dem Verlust der fruchtbaren feinen Bodenfraktion. Das Ergebnis reflektiert Veränderungen der Humusgehalte und der Erträge, wie sie von Lobe et al. (2001, 2005 und 2011) beschrieben werden, d.h. durch die Erosion wurde in den ersten zwei Dekaden die Hälfte ihrer wichtigsten Nährstoffspeicher irreversibel ausgetragen.



## Abstract

The combination of radioanalytical methods and ultrasensitive Accelerator Mass Spectrometry (AMS) allows the determination of long-lived cosmogenic radionuclides in the environment, which can be used to quantify geological processes.

In the first part of the studies presented here, the radiochemical investigation of quartz rich samples from the interior of the Wohlthat-Massiv, Queen Maud Land, Antarctica is presented. The in-situ produced cosmogenic nuclides  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  of two nunataks (isolated mountain peaks) at different elevations were measured by CologneAMS und ANU AMS to investigate the surface exposure history. The pure quartz separates were prepared by two different methods (Kohl und Nishiizumi 1992, Altmaier 2000) and the results compared. The results provide a history for the ice sheet of this unexplored area which suggests, in close accordance with prior works (Altmaier et al. 2010), that the upper nunatak was exposed gradually between 0.75-3.57 million years ago, while the lower nunatak emerged from beneath the surface of the ice sheet over the period 0.65-1.10 million years ago. In the absence of tectonic uplift, this  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  data suggest that the thickness of the ice was reduced from the polar center towards the coastal area in reaction to a global cooling process. The lowering rate of the ice surface is on the order of less than one meter per thousand years.

In the second part of the studies, the anthropogenic influences on soil erosion in cultivated landscapes are investigated. Soil samples were analyzed by a radiochemical pathway designed by Priest et al. (1999) to extract and measure Fallout  $^{(238),239,240}\text{Pu}$  by  $\alpha$ -spectrometry and AMS. The pathway was adapted especially for the CologneAMS and successfully established, however, some samples were also measured for validation by the ANU AMS. To verify the Pu-data, the long lived radionuclide  $^{137}\text{Cs}$ , which also originated from the fallout, was measured by x-ray spectrometry. The results of the examination show that during the first 20 years of cultivation nearly 50 % of the nuclide inventory was been removed. Due to the fact that plutonium and caesium bind predominantly on small particle sizes, the loss of fallout-inventory directly reflects the loss of fertile fine soil fractions. This result correlates with the changes of the humus content and the decreased harvest reported by Lobe et al. (2001, 2005, 2011), i.e. due to erosion the most important nutrient reservoirs were carried away irreversibly over the first two decades of cultivation.

## ***Inhaltsverzeichnis***

<b>1.</b>	<b>Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>2</b>
<b>3.</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Kosmogene Radionuklide .....</b>	<b>6</b>
3.1.1	Allgemeines.....	6
3.1.2	Kosmische Strahlung.....	6
3.1.3	Kosmogene Nuklide und Produktionsmechanismen.....	10
3.1.4	Produktionsraten für kosmogene Radionuklide .....	15
3.1.5	Quarz als ideales Targetmaterial .....	17
3.1.6	Oberflächen-Datierungsmethode .....	19
3.1.7	Darstellung im Einheitsdiagramm.....	22
3.1.8	Der Begriff der Erosion.....	24
<b>3.2</b>	<b>Das Element Plutonium .....</b>	<b>24</b>
3.2.1	Historie .....	25
3.2.2	Vorkommen in der Umwelt.....	26
3.2.3	Isotope .....	28
3.2.4	Physikalische und chemische Eigenschaften .....	29
3.2.5	Oxidationszustände und Redoxeigenschaften.....	31
3.2.6	Spaltbarkeit.....	33
3.2.7	Globaler Fallout und Eintrag.....	35
3.2.8	<sup>238</sup> Pu-Eintrag in der Umwelt .....	41
<b>3.3</b>	<b><sup>137</sup>Cs in der Umwelt .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b><sup>137</sup>Cs versus <sup>239+240</sup>Pu als Umwelttracer .....</b>	<b>44</b>
<b>3.5</b>	<b>Verteilung von Fallout-Plutonium und Cäsium in Böden.....</b>	<b>45</b>
<b>4.</b>	<b>Messmethoden.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Bestimmung von <sup>239,240,242</sup>Pu mittels AMS.....</b>	<b>47</b>

4.2	$^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl zur Findung aller Pu-AMS-Parameter .....	51
4.3	Messung von $^{238}\text{Pu}$ mittels $\alpha$ -Spektrometrie .....	52
4.4	Messung von $^{137}\text{Cs}$ mittels $\gamma$ -Spektrometrie.....	54
5.	Probenentnahme .....	57
5.1	Überblick.....	57
5.2	Probenentnahme im Queen Maud Land (Antarktis).....	58
5.3	Probenentnahme im Oranje-Freistaat (Südafrika) .....	60
6.	Experimentelles .....	66
6.1	Allgemeines .....	66
6.2	$^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Bestimmung in quarzhaltigen Gesteinsproben .....	67
6.3	$^{137}\text{Cs}$ -Bestimmung in Böden .....	68
6.4	$^{239,240,(242)}\text{Pu}$ -Bestimmung in Böden .....	69
6.5	$^{238}\text{Pu}$ -Bestimmung in Böden .....	71
7.	Ergebnisse.....	72
7.1	$^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl als Vorbereitung zur Pu-Messung .....	72
7.2	Bestimmung der $^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Konzentrationen von Nunataks im Queen Maud Land (Antarktis) .....	74
7.2.1	$^{10}\text{Be}$ -Konzentrationen aus der Aufarbeitung nach Altmaier et al. ....	74
7.2.2	$^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Konzentrationen aus der Aufarbeitung nach Kohl und Nishiizumi....	76
7.3.	Bestimmung der $^{137}\text{Cs}$ - und $^{239,240}\text{Pu}$ -Gehalte in den Agroökosystemen Tweespruit, Kroonstad und Harrismith (Südafrika) .....	80
7.3.1	$^{137}\text{Cs}$ -Verlust der untersuchten Böden in den Agroökosystemen Tweespruit, Harrismith und Kroonstad .....	81
7.3.2	$^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Tweespruit .....	84
7.3.3	$^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Harrismith .....	86
7.3.4	$^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Kroonstad.....	88
7.3.5	$^{239+240}\text{Pu}$ -Eintrag im Unterboden (20-40 cm) .....	90
7.3.6	$^{137}\text{Cs}$ und $^{239+240}\text{Pu}$ als Umwelttracer .....	90

7.3.7 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in Böden.....	92
7.3.8 $^{238}\text{Pu}$ -Eintrag in Böden.....	93
7.3.10 Methodenoptimierung.....	94
<b>8. Diskussion.....</b>	<b>95</b>
<b>8.1 Rekonstruktion der Eisbedeckungsgeschichte zweier Nunataks im Queen Maud Land, Antarktis.....</b>	<b>95</b>
<b>8.2 Bedeutung des <math>^{239+240}\text{Pu}</math>- und <math>^{137}\text{Cs}</math>-Verlustes in landwirtschaftlich genutzten Böden am Beispiel von drei Agroökosystemen im Oranje-Freistaat, Südafrika..</b>	<b>102</b>
<b>8.3 <math>^{238}\text{Pu}</math>-Eintrag in Umweltproben.....</b>	<b>107</b>
<b>8.4 Optimierung der Plutoniumaufarbeitungsmethode nach Everett et al. (2009)....</b>	<b>108</b>
<b>8.5 Fehlerdiskussion.....</b>	<b>109</b>
<b>9. Zusammenfassung.....</b>	<b>111</b>
<b>10. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>116</b>
<b>11. Anhang.....</b>	<b>132</b>
<b>11.1 <math>^{137}\text{Cs}</math>-Messprotokolle.....</b>	<b>132</b>
<b>11.2 AMS-Messergebnisse.....</b>	<b>145</b>
11.2.1 Plutonium CologneAMS AMS-Messdaten.....	145
11.2.2 Plutonium ANU AMS-Messdaten.....	146
11.2.3 CologneAMS vs. ANU AMS: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse - Zusammenfassung ...	147
<b>11.3 Relative <math>^{239+240}\text{Pu}</math>- und <math>^{137}\text{Cs}</math>-Verluste in Oberböden.....</b>	<b>148</b>
<b>11.4 Anleitungen zum Methodenteil.....</b>	<b>149</b>
11.4.1 Anleitung zur Isolierung von Beryllium und Aluminium aus quarzhaltigen Gesteinsproben nach (Altmaier 2000).....	149
11.4.2 Anleitung zur Isolierung von Beryllium und Aluminium aus quarzhaltigen Gesteinsproben nach (Kohl und Nishiizumi 1992).....	150
11.4.3 Anleitung zur Isolierung von Plutonium aus Bodenproben zur anschließenden Elektrodeposition und $\alpha$ -Messung.....	152
<b>12. Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>155</b>
<b>13. Danksagung.....</b>	<b>156</b>



## 1. Motivation

Seit ca. 200 Jahren (a) befinden wir uns in einem vom Menschen stark geprägten Zeitalter, welches Paul Crutzen (Nobelpreis 1995) kürzlich als Anthropozän bezeichnete (Crutzen 2002). Und in der Tat: Unsere Umwelt verändert sich zunehmend durch Klimawandel, Landnutzung und andere menschliche Aktivitäten. Eine Möglichkeit, um Aussagen über denkbare Umweltszenarien treffen zu können, ist es, die Vergangenheit zu erforschen und das hieraus abgeleitete Naturverständnis in Modellrechnungen und Prognosen einzubeziehen. Die Thematik dieser Arbeit kommt dieser Notwendigkeit nach.

Die Veränderung von geologischen Gegebenheiten wie Landschaftsformen geschieht in den meisten Fällen über sehr große Zeiträume. Mit Hilfe eingetragener radioaktiver Nuklide lassen sich solche Umweltveränderungen heutzutage rekonstruieren. Die hierfür verwendeten Nuklide bauen sich in der Umwelt über große Zeitskalen auf bzw. ab. Der Eintrag dieser Radionuklide in die Umwelt kann entweder auf natürlichem oder auf anthropogenem Wege geschehen. Beide Eintragungspfade führen oftmals dazu, dass die Konzentrationen dieser Radionuklide sehr gering sein können. Hier macht man sich die Stärken der Beschleuniger-Massenspektrometrie (*Accelerator Mass Spectrometry*, kurz: AMS) zunutze. Die AMS ist eine ultrasensitive Analytik-Methode zur Detektierung von Nukliden im Ultraspurenbereich. Ihre Stärke ist die hohe Isobarenunterdrückung bei gleichzeitiger hoher Auflösung. Sie eignet sich besonders gut zur Quantifizierung geringster Mengen langlebiger Radionuklide.

Diese Arbeit vereinigt beide Gegebenheiten. Aus natürlichen und künstlichen Radionukliden, die über ausgedehnte Zeiträume von bis zu 3,5 Millionen Jahre (Ma) in die Umwelt aufgebaut wurden, werden durch die AMS Schlussfolgerungen über glaziologische und bodenerodierte Landschaften der letzten Hundert bzw. Millionen Jahre abgeleitet. Die Faszination, aus kleinsten kaum auszumachenden Mengen an radioaktivem Material Quartärchronologie (2,6 Ma bis heute) und quantitative Landschaftsanalyse zu betreiben, macht die Motivation dieser Arbeit aus.

Die Herausforderung dieser Arbeit liegt in der fachübergreifenden Thematik, bei der die Zielsetzungen, nämlich die Rekonstruktion der antarktischen Eisbedeckungsgeschichte für eine ausgewählte Region und die Veränderlichkeit der Bodenerosion durch anthropogene

Einflüsse, von Seiten der Chemie, der Physik und der Geologie gleichermaßen beleuchtet werden müssen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse liefern Antworten über bislang ungeklärte Fragestellungen der Umwelthistorie. Von der Probenentnahme über die Trennung und die Isolierung einzelner Actiniden, bis hin zur Messung kleinster Konzentrationen von langlebigen Radionukliden im Ultraspurenbereich, stellt diese Arbeit ein interdisziplinäres und internationales Projekt dar. Mit einbezogen waren Wissenschaftler aus sechs Arbeitsgruppen in sechs Ländern sowie drei Beschleuniger-Massenspektrometer, um die beiden Fragestellungen schlussendlich verifizierend beantworten zu können.

Im Zuge der Weiterentwicklung der CologneAMS wurde das Element Plutonium zur Messung etabliert. Diese Arbeit stellt somit die ersten Plutonium-Messungen auf der 6 MV CologneAMS vor.

## 2. Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit richtet sich auf die Analyse langlebiger kosmogener und anthropogener Radionuklide in Umweltproben, deren Konzentrationen und Verhältnisse u.a. Aufschlüsse über glaziologische und erodierte Oberflächen zulassen. Hierzu werden generell die kosmogenen Nuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  sowie die anthropogenen Nuklide  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{238,239,240}\text{Pu}$  in Umweltproben mittels AMS,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Spektrometrie untersucht. Die aus den Messungen abgeleiteten Schlussfolgerungen sollen einen Beitrag zu folgenden bis dato ungeklärten Fragestellungen zweier geologischer Forschungsbereiche liefern. Die chemische Aufarbeitung von Fallout-Plutonium aus Umweltproben zur Bestimmung des Plutonium-Gehaltes soll dabei insbesondere für die CologneAMS etabliert, weiterentwickelt und angepasst werden.

Die erste Fragestellung zielt auf die Rekonstruktion der Eisbedeckungsgeschichte für ein Gebiet in der Antarktis mittels der in-situ gebildeten langlebigen kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  ab. Hierfür wurden zehn bei der antarktischen Expedition QueenMET (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, BGR, 2007) gesammelten Gesteinsproben für die Messungen am Beschleunigermassenspektrometer (AMS ETH Zürich, CologneAMS) untersucht. Die quarzhaltigen Proben stammen von zwei Nunataks (isolierte

exponierte Felsen, die nicht mit Eis oder Schnee bedeckt sind). Anhand der gemessenen kosmogenen in-situ gebildeten  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Isotopenkonzentrationen, bzw. deren Verhältnisse, sollen die Freilegungsalter der Gesteinsproben mittels der Oberflächen-Datierungsmethode bestimmt und aus ihnen die glaziologische Historie abgeleitet werden. Hierzu werden die Proben anhand von zwei unterschiedlichen, früher entwickelten chemischen Aufarbeitungsmethoden (Kohl und Nishiizumi 1992, Altmaier 2000) zur Abtrennung der jeweiligen Nuklide untersucht und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Das beprobte Gebiet, welches 100 km südlich des Wohlthat-Massivs (Queen Maud Land) in der Antarktis liegt, war bislang hinsichtlich dieser Fragestellung noch vollkommen unerforscht.

Bei der zweiten Fragestellung soll am Beispiel des Ackerbaus untersucht werden, ob und wie hoch der anthropogene Einfluss auf die Degradation des Bodens ist. Die Bodenerosion beschreibt die Verlagerung von Bodenmaterial an der Bodenoberfläche durch Wasser oder Wind als Transportmittel. Die Bestellung von Feldern über einen längeren Zeitraum führt dazu, dass das Oberflächenmaterial durch Pflügen o.ä. immer wieder aufgelockert und somit das Ausblasen und Auswaschen der organischen Feinpartikel an der Oberfläche begünstigt wird. Der Verlust des humus- und nährstoffreichen Oberbodens durch Erosion wirkt sich negativ auf die Bodenfruchtbarkeit, die Wasserspeicherung und das Filtervermögen des Bodens aus, was eine Reduzierung der Ertragsleistung zur Folge hat. Wie viel Oberflächenmaterial über die Zeit ausgeblasen wird, lässt sich mittels eines Umwelttracers nachvollziehen. Als Tracer für diese Untersuchung dienen Fallout-Plutonium und Cäsium, die in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts durch oberirdische Kernwaffentests in die Erdatmosphäre ausgetragen wurden und sich weltweit auf der Erdoberfläche abgelagert haben. Drei landwirtschaftlich genutzte Gebiete, in denen Ackerflächen unterschiedlicher Kultivierungsdauer vorliegen, wurden hierfür beprobt. Das Untersuchungsgebiet liegt im südlichen Afrika, da insbesondere für die Subtropen der südlichen Hemisphäre unsere Datengrundlage zur Erosionsabschätzung noch gering ist. Die zeitliche Dauer der Kultivierung lag zwischen null und neunzig Jahren Bewirtschaftung. Felder mit null Jahren, also keine Bewirtschaftung (Weide oder Wiesenlandschaft), dienten hierbei als Referenz. Hier sollte noch der gesamte Fallout-Eintrag zu finden sein, minus des natürlichen Austrags durch Erosion. In Abhängigkeit von der Dauer der Bewirtschaftung sollte sich, so die Hypothese, ein  $^{239,240}\text{Pu}$ - und  $^{137}\text{Cs}$ -Konzentrationsgradient aufgrund der Bodenerosion (Austrag) finden lassen. Neben der Bestimmung des Plutonium-Gehalts durch die AMS wird als



Kontrollnuklid  $^{137}\text{Cs}$  mittels  $\gamma$ -Spektrometrie ermittelt.  $^{137}\text{Cs}$  entsteht als Spaltprodukt aus der Kernspaltung von Uran und Plutonium. Daher sind dessen Ein- bzw. Austrag im Erdreich mit dem Plutoniuminventar linear verknüpft.

Als weiteres Isotop sollte  $^{238}\text{Pu}$ , das überwiegend aus der des Satelliten SNAP-9A (*Systems Nuclear Auxiliary Power*) stammt, in den Umweltproben nachgewiesen werden, um einen Beitrag zur globalen Depositionsverteilung zu leisten. Das Isotop ist ebenfalls anthropogen, langlebig und nur mittels  $\alpha$ -Spektrometrie messbar.

Wie schon erwähnt, stellt diese Arbeit die ersten Plutonium Messergebnisse auf der CologneAMS dar. Um das Element Plutonium überhaupt auf einer neuen AMS-Apparatur messen zu können, mussten zunächst mit Hilfe eines  $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahls alle relevanten Maschinenparameter gefunden werden. Hierzu mussten geeignete AMS-Proben angefertigt werden. Darüber hinaus wurde die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Metallbeimischung untersucht, um Quelleneigenschaften ableiten zu können.

### 3. Einleitung

Die Radioaktivität ist die Eigenschaft bestimmter Atomkerne, sich ohne äußere Einwirkung in andere Kerne umzuwandeln, die wiederum radioaktiv sein können und dabei energiereiche (ionisierende) Strahlung aussenden. Aus ihnen lassen sich Informationen gewinnen, die u.a. Aufschluss über die Entstehungsart der Nuklide und deren Verteilung in der Umwelt geben. Im Fall großer Halbwertszeiten und gut zu detektierender Strahlung können sehr große Untersuchungszeiträume beobachtet werden. Diese Kerneigenschaft macht man sich in diversen Wissenschaftsdisziplinen zunutze. Die radioaktive Strahlung ist in vielen wissenschaftlichen Bereichen ein nicht substituierbares Instrument zur Aufklärung diverser Fragestellungen geworden. So auch in dieser Arbeit.

Kosmogene Radionuklide wie  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  etc. entstehen durch Kernreaktionen der kosmischen Strahlung mit (extra-)terrestrischer Materie. Die Produktion dieser Radionuklide findet permanent statt. So können sich durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit quarzhaltigen Gesteinsproben in-situ die langlebigen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  ( $1,387 \pm 0,012 \text{ Ma}$ ) (Chmeleff et al. 2010, Korschinek et al. 2010) und  $^{26}\text{Al}$  ( $0,705 \pm$

0,24 Ma) (Nishiizumi et al. 2007) bilden. Bei Kenntnis der  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Konzentration im Probenmaterial können dann mit Hilfe der Oberflächen-Datierungsmethode Aussagen über geologische, wie z.B. glaziologische, Prozesse gewonnen werden. Bedingt durch die langen Halbwertszeiten und die heute gut zu messenden Konzentrationen im Ultraspurenbereich durch die AMS ist diese Anwendung zu einer leistungsstarken Methode in der Quartärchronologie und zur quantitativen Landschaftsanalyse geworden (Gosse und Phillips 2001, Ivy-Ochs 2008).

Die langlebigen anthropogenen Radionuklide  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{236}\text{U}$  und  $^{239,240}\text{Pu}$  entstehen bei hohen Neutronenflüssen, die zum Aufbau oder zur Spaltung von Radionukliden führen, wie es bei Kernwaffentests oder in Reaktoren der Fall ist. Die Emission dieser Nuklide in die Umwelt erfolgte z.B. durch gezielte oberirdische Atombombentests oder bei Störfällen mit Austritt radioaktiven Materials, wie es z.B. in Three Mile Island, Tschernobyl, Fukushima etc. der Fall war (Huh et al. 1997). In beiden Fällen gelangt radioaktives Material in die Atmosphäre. Mit Staub als Kondensationskeim deponieren diese Fallout-Nuklide nach einer Verweildauer in der Atmosphäre auf die Erdoberfläche. Der radioaktive Niederschlag wird allgemein als Fallout (engl.) bezeichnet. Fallout-Nuklide sind vor allem durch die oberirdischen Kernwaffentests in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts global verteilt und eingetragen worden und sind in den verschiedensten Konzentrationen ubiquitär in der Umwelt vorzufinden (UNSCEAR 2000b). Wiederaufbereitungsanlagen wie Sellafield (GBR) und La Hague (FRA) emittieren zudem noch heute permanent schwachradioaktives Material in die Umwelt (Bisinger 2009a). Im Falle einer Abgabe von Plutonium an die Umwelt kann aufgrund der charakteristischen  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopensignatur (Fingerprint) die Quelle des Emitters eindeutig zugeordnet werden (Jakopic et al. 2010). Fallout-Cäsium kann zusätzliche Informationen über die Quelle liefern. Ob ein Austritt aus einem Kernreaktor oder einer Wiederaufbereitungsanlage stammt, oder ob es sich um globales Fallout-Plutonium/Cäsium aus Kernwaffentests handelt, kann heutzutage zweifelsfrei über das Isotopenverhältnis bestimmt werden (Bisinger 2009a). Die Untersuchung von Plutonium und Cäsium in Umweltproben hat aufgrund dieser Tatsache längst Einzug in die Wissenschaft und die Umweltüberwachung gefunden (Kelley et al. 1999, Betti 2000, Lariviere et al. 2006, Engelbrecht 2012). Zudem lassen sich diese Nuklide heute gut mittels AMS und  $\gamma$ -Spektrometrie detektieren.

## **3.1 Kosmogene Radionuklide**

### **3.1.1 Allgemeines**

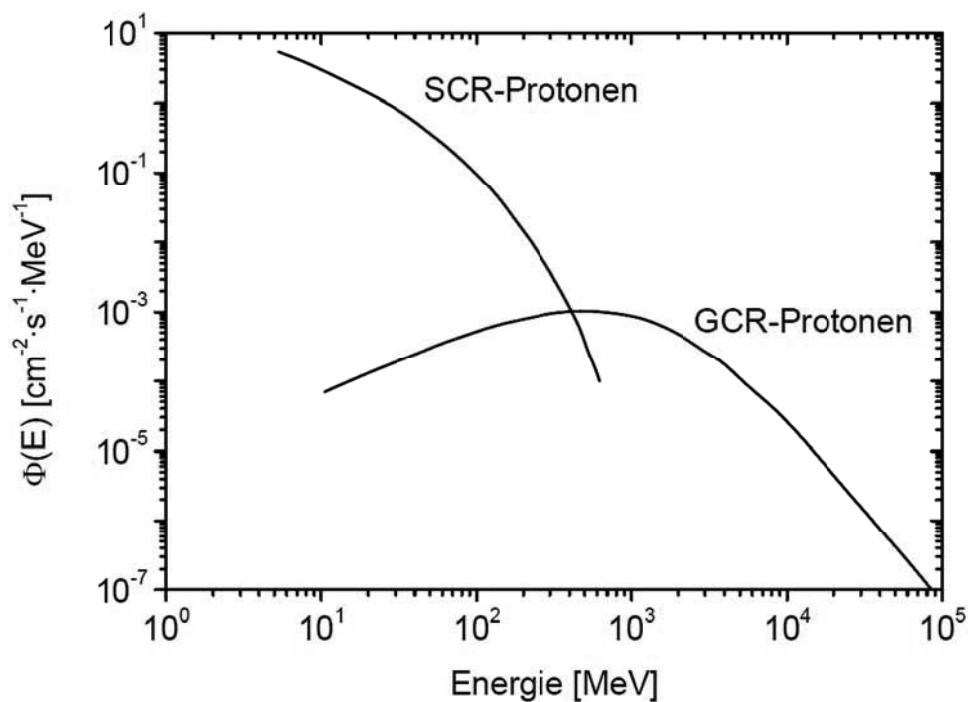
Kosmogene Radionuklide sind zu einem wichtigen Werkzeug geworden, um wissenschaftliche Fragestellungen, wie die der Altersdatierung oder der Erosionsratenbestimmung, zu beantworten oder um Veränderungen in der Umwelt aufzuspüren oder zu rekonstruieren. Fortschritte hinsichtlich der Präzision und der Messtechnik machten die Messungen von Nukliden im Ultrapurenbereich in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts für diesen Wissenschaftszeug anwendbar. Breitflächige Anwendungen fanden seither die in-situ gebildeten kosmogenen Radionuklide, die die Erdoberflächenwissenschaften in ihrer gesamten Breite, wie die der Geomorphologie, Glaziologie, Paläoklimatologie, Paläoseismologie, Bodenwissenschaften, Vulkanologie und der Umweltüberwachung, nahezu revolutioniert haben. Die Fähigkeit, geomorphologische Prozesse von ganzen Landschaftsflächen zu quantifizieren und daraus langfristige Erosions- oder Hebungsraten zu bestimmen, ist zum Großteil Untersuchungen von in-situ gebildeten Radionukliden zuzuschreiben (Dunai 2010).

### **3.1.2 Kosmische Strahlung**

Im Jahre 1912 gelang es dem österreichischen Physiker Viktor F. Hess mit einem Ballon, die Anwesenheit der kosmischen Höhenstrahlung experimentell zu belegen. Hierzu bediente er sich eines Goldfolienelektrometers, dessen Ionisationsgrad (der Folien) mit zunehmender Höhe abnahm (Hess 1913). Andere Wissenschaftler bestätigten die Beobachtung und Robert A. Millikan (Millikan 1926) betitelte 1925 erstmalig diese Strahlung als kosmische Strahlung. Im Jahre 1936 erhielt V. Hess für seine Entdeckung den Nobelpreis für Physik. Die Bezeichnung kosmische Strahlung stellte sich im Nachhinein als unglücklich gewählt heraus, da die gemessene Strahlung nicht die eigentliche Primärstrahlung aus dem Kosmos ist, sondern vielmehr die aus ihr resultierende Sekundärteilchenkaskade beschreibt.

Die kosmische Strahlung besteht aus hochenergetischen, geladenen Teilchen, deren Entstehung in Supernovae, Solar Flares, Pulsaren, Quasaren oder schwarzen Löchern zu

suchen ist. Sie ist im Kosmos ubiquitär anzutreffen und penetriert die Erdatmosphäre fortwährend und vollständig. Diese Strahlung ist die Ursache der Erzeugung von kosmogenen Radionukliden, welche hier in der Arbeit zur Untersuchung notwendig sind. Die Hauptbestandteile dieser kosmischen Strahlung sind geladene Atomkerne wie  $H^+$ ,  $^4He^{2+}$ ,  $^{12}C^{6+}$ , aber auch Elektronen ( $e^-$ ) und Positronen ( $e^+$ ). Der typische Energiebereich dieser Teilchen reicht von wenigen MeV bis hin zu  $10^{20}$  eV mit einem mittleren Energiebereich von  $10^2$  MeV (Michel et al. 1996, Dunai 2010). Aufgrund ihrer Herkunft, ihrer Zusammensetzung und ihrer Energie kann die kosmische Strahlung in SCR (*Solar Cosmic Rays*), GCR (*Galactic Cosmic Rays*) und in ECR (*Extragalactic Cosmic Rays*) unterteilt werden (Gaisser 1991, Drury 1994). Aus dem Energiespektrum (s. Abbildung 1) wird ersichtlich, dass die Flussdichte der SCR-Strahlung in unserem Sonnensystem im Vergleich zur GCR-Strahlung wesentlich höher ist.



**Abbildung 1:** Langzeitgemittelttes Energiespektrum von kosmischen und solaren Protonen (Michel et al. 1996). Die mittlere Energie der GCR-Protonen beträgt ca. 1,6 GeV (aus Bastian 2004).

Dafür liegen die mittleren Energien der SCR-Strahlung, in Abhängigkeit der Sonnenmodulation, um  $\sim 10^2$  niedriger als die der GCR-Strahlung. Alle höheren Energien  $> 10^{19}$  eV, die in Verbindung mit der kosmischen Strahlung auftreten, werden den ECRs zugesprochen (Giacinti et al. 2012). Deren Teilchenfluss nimmt allerdings den geringsten Anteil ein und spielt für die Bildung terrestrischer kosmogener Radionuklide keine nennenswerte Rolle (Masarik und Reedy 1995, Dunai 2010). Die Herkunft dieser

hochenergetischen Partikel ist bis heute umstritten und nicht zur Gänze geklärt. Als mögliche Quellen werden derzeit Jets<sup>1</sup> aus aktiven Galaxien diskutiert (Bicknell et al. 2004, Doeleman et al. 2012).

Die solare kosmische Strahlung entsteht vor allem bei Sonneneruptionen. Sie steht in Korrelation mit dem 11-a-Zyklus der Sonnenflecken (Lal und Peters 1967, Eidelman 2004). Die SCR setzt sich aus circa 98 % Protonen und 2 %  $\alpha$ -Teilchen zusammen (Raisbeck und Yiou 1984, Goswami et al. 1988).

Als Quelle für die GCR-Teilchenstrahlung sind sicherlich Supernovae-Explosionen zu sehen, bei deren Explosion die Schockwelle Material in den interstellaren Raum hinein beschleunigt. Eine solche Supernova tritt im Mittel alle 50 a in unserer Galaxie auf (Diehl 2006). Das Strahlungsinventar der GCR setzt sich zusammen aus 87 % Protonen, 12 % Heliumkernen und etwa 1 % schweren Kernen (Dunai 2010). Letztere beinhalten praktisch alle Elemente des Periodensystems. Von Wasserstoff bis hin zu den Actinoiden konnten alle Elemente nachgewiesen werden (Simpson 1983). Die mittlere Energie der kosmischen Strahlung sowie der durchschnittliche Teilchenfluss werden über die Zeit als konstant angesehen (Leya et al. 2000). Diese Strahlung ist aufgrund ihrer Energie und ihres Flusses maßgeblich für die Erzeugung der Sekundärteilchenkaskade in der oberen Atmosphäre und somit zur Bildung von (in-situ) kosmogenen Radionukliden in und auf der Erdoberfläche verantwortlich.

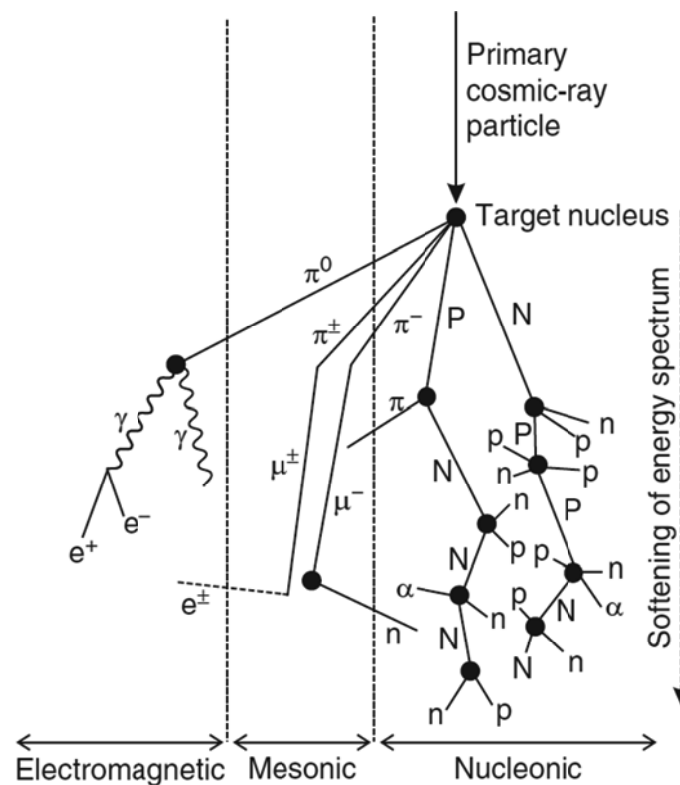
Das energiereichste Ereignis im Universum, der Urknall, scheidet als Herkunftsquelle für die GC- und SC-Strahlung aus, da aus dem Anteil der radioaktiven Kerne mit kurzen Halbwertszeiten geschlossen werden kann, dass zwischen der Erzeugung der Partikel und ihrem Eintreffen in der Erdatmosphäre höchstens ein paar hundert Millionen Jahre vergangen sein können, während der Urknall vor  $13,75 \pm 0,17$  Milliarden Jahren stattfand (Suyu et al. 2010). Der Anteil an kosmischer Strahlung ist im Weltall um ein Vielfaches höher als auf der Erdoberfläche, da das Erdmagnetfeld der Erde einen Großteil der kosmischen Strahlung abschirmt. Generell werden geladene Teilchen, die auf das Magnetfeld der Erde treffen, entlang der Magnetfeldlinien zu den Polen hin abgelenkt und beschleunigt, weshalb die Ionisation von Atomen und Gasmolekülen in der Erdatmosphäre in den Polregionen (Polarlichter) stärker ist als in Regionen in der Nähe des Äquators (Dunai 2010).

Kollidiert ein energiereiches Teilchen der GCR-Strahlung in der oberen Atmosphäre mit einem Atomkern, z.B. Stickstoff oder Sauerstoff, kommt es zu einer Spallationsreaktion

---

<sup>1</sup> Aktive galaktische Kerne imitieren hochenergetische Teilchenstrahlung in Form von relativistischen Jets. Es wird derzeit vermutet, dass diese Jets durch magnetische Beschleunigungsprozesse in der unmittelbaren Nähe eines supermassiven schwarzen Lochs erzeugt werden (Bicknell et al. 2004).

(s. Abbildung 2). Die Ursache hierfür liegt in der mittleren Bindungsenergie eines Nukleons (7-9 MeV) gegenüber der hohen Energie des einfallenden GCR-Teilchens ( $> 10^2$  MeV) begründet. Bei dieser Kollision zerplatzen Atome und ihre Spallationsprodukte können aufgrund ihrer Restenergie weitere Kernreaktionen mit weiteren Atomkernen eingehen. Es kommt zu einer lawinenartigen Teilchenkaskade. Die aus dieser Sekundärteilchenkaskade entstandenen Teilchen bestehen aus Neutronen (N,n), Protonen (P,p), Pionen ( $\pi^\pm$ ), Myonen ( $\mu^\pm$ ), Elektronen ( $e^-$ ), Positronen ( $e^+$ ) und  $\gamma$ -Quanten ( $\gamma$ ) (s. Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung einer Sekundärteilchenkaskade in der Atmosphäre. Durch die mit der kosmischen Strahlung eintretende Spallationsreaktion an Atomen in der oberen Atmosphäre entstehen n (Neutronen), p (Protonen),  $\mu^\pm$  (Myonen),  $e^\pm$  (Elektronen und Positronen),  $\alpha$ -Teilchen,  $\gamma$ -Strahlung und  $\pi^{0,\pm}$  (Pionen). N und P sind Neutronen und Protonen, deren Energie gerade noch ausreichend ist, um eine weitere Sekundärteilchenkaskade auszulösen (aus Dunai 2010).

Treffen Partikel dieser Kaskade auf die Erdoberfläche und ist die Restenergie noch immer in der Lage, eine Kernreaktion einzugehen, können im Material selbst, z.B. Quarz, in-situ kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  gebildet werden (Dunai 2010). Wie in dieser Arbeit gezeigt, können sie aus quarzhaltigen Gesteinsproben isoliert und zur Altersdatierung (Oberflächen-Datierungsmethode) herangezogen werden.

### 3.1.3 Kosmogene Nuklide und Produktionsmechanismen

In den frühen 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde erstmalig die Hypothese aufgestellt, dass kosmische Strahlung in der Lage sei, mit terrestrischem Oberflächenmaterial in Wechselwirkung zu treten und dabei radioaktive Nuklide zu bilden (Grosse 1934). Ein Jahrzehnt später wurde die Altersdatierung durch das kosmogene Radionuklid  $^{14}\text{C}$  entwickelt (Libby 1946, Libby et al. 1949). Das Verständnis von in-situ gebildeten kosmogenen Radionukliden in Gesteinen zur Altersdatierung kam im Anschluss nur langsam auf.  $^{36}\text{Cl}$  war das erste untersuchte in-situ gebildete kosmogene Radionuklid, das in Gesteinsproben untersucht wurde (Davis und Schaeffer 1955). Davis und Schaeffer bildeten ausgehend von ihren Beobachtungen die Grundlagen für die Oberflächen-Datierungsmethode (*Surface Exposure Dating Method*), die basierend auf in-situ gebildeten kosmogenen Radionukliden eine Altersdatierung von Gesteinen erlaubt. Aufbauend auf diesen Arbeiten folgten weitere Entdeckungen in terrestrischen sowie in extraterrestrischen (Meteorite) Materialien. Zur Vertiefung wird auf folgende Literatur verwiesen (Lal 1958, Lal und Peters 1962, Wilson und Wouthuysen 1962, Srinivasan 1976, Yokoyama et al. 1977, Reedy et al. 1983, Nishizumi et al. 1987, Wieler et al. 2002, Dunai 2010). Mitte der 80er Jahre etablierte sich die Altersbestimmung mittels kosmogener Radionuklide als ein fester Bestandteil in den Wissenschaften, speziell den Geowissenschaften. Folgende Literatur galt als wegweisend auf diesem Gebiet (Craig und Poreda 1986, Klein et al. 1986, Kurz 1986, Nishiizumi et al. 1986, Phillips et al. 1986, Marti 1987, Nishizumi et al. 1987).

Mit der Einführung der Beschleuniger-Massenspektrometrie und der damit verbundenen Möglichkeit, Radionuklide im Ultraspurenbereich einfach und schnell detektieren zu können, öffnete sich das Feld der Alters- und Erosionsbestimmung für diverse geologische Disziplinen. In Tabelle 1 sind die bedeutsamsten kosmogenen Radionuklide mit ihren Halbwertszeiten, ihre Zerfallsarten sowie ihre Hauptenergielinien aufgeführt (Altmaier 2000, Magill et al. 2006, Dunai 2010).

Kosmogene Radionuklide, die an der Erdoberfläche in-situ gebildet werden, z.B. in quarzhaltigen Gesteinen, entstehen in 98 % der Fälle durch Teilchen aus der Sekundärteilchenkaskade, hauptsächlich Neutronen und Myonen (Masarik und Beer 1999).

**Tabelle 1:** Wichtige nukleare Eigenschaften kosmogener Radionuklide (Magill et al. 2006).

Nuklid	Halbwertszeit [a]	Zerfallsart	Energie [MeV]
$^3\text{He}$	stabil	-	-
$^{10}\text{Be}$	1.387.000	$\beta^-$	0,6
$^{14}\text{C}$	5730	$\beta^-$	0,2
$^{21}\text{Ne}$	stabil	-	-
$^{22}\text{Ne}$	stabil	-	-
$^{26}\text{Al}$	705.000	$\beta^+; \gamma$	1,2; 3,2
$^{36}\text{Ar}$	stabil	-	-
$^{36}\text{Cl}$	300.000	$\beta^-/\beta^+$	0,8
$^{38}\text{Ar}$	stabil	-	-
$^{40}\text{K}$	$1,28 \times 10^9$	$\beta^-/\beta^+/\gamma$	1,3; 1,4
$^{41}\text{Ca}$	103.000	$\beta^+$	-
$^{53}\text{Mn}$	3.700.000	$\epsilon$	-

Die Produktion von kosmogenen Radionukliden in Oberflächengesteinen hängt u.a. von den Reaktionspartnern, den Wirkungsquerschnitten und der Teilchenenergie ab. Diese bestimmen maßgeblich die dabei auftretenden Kernreaktionen. Die drei Hauptkernreaktionstypen sind hierbei die Hochenergiespallation, die Neutronen- und die durch negative Myonen-induzierte Kernreaktion (s. Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Produktionsmechanismen zur Bildung der kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  (nach Dunai 2010).

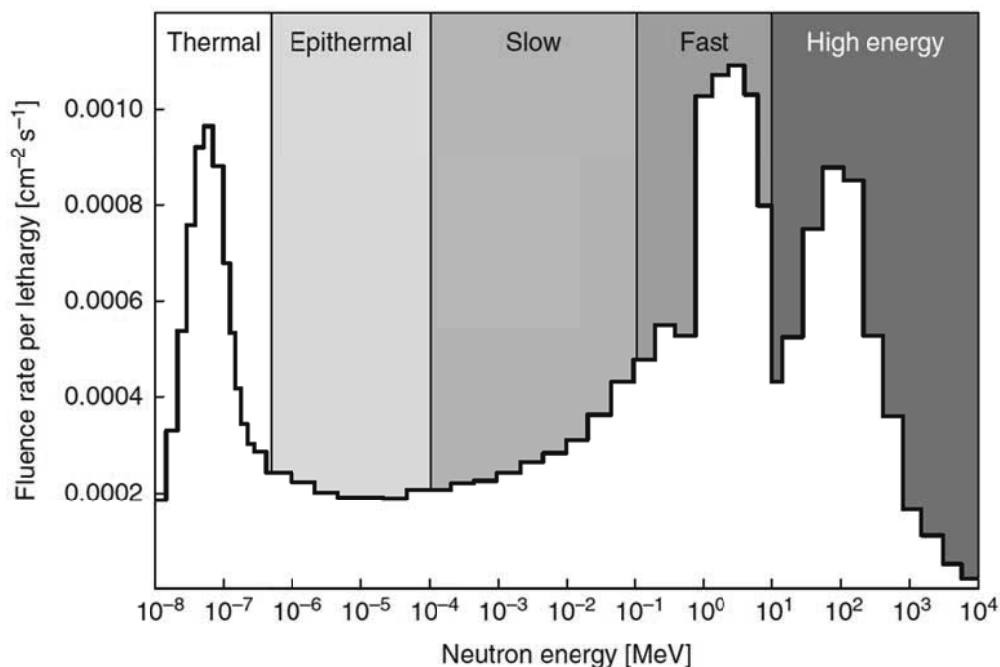
Reaktionstyp	Targetnuklid	Kernreaktion
Hochenergiespallation ( $\approx 95,4\text{-}96,4\%$ Anteil)	$^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}(\text{p}, 4\text{pn})^{10}\text{Be}$
	$^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}(\text{n}, ^3\text{He}\alpha)^{10}\text{Be}$
	$^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\text{n}, \text{x})^{10}\text{Be}$
	$^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\text{n}, \text{p}2\text{n})^{26}\text{Al}$
Neutronen-induziert	$^9\text{Be}$	$^9\text{Be}(\text{n}, \gamma)^{10}\text{Be}$
	$^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}(\text{n}, 3\text{p}2\text{n})^{10}\text{Be}$
Einfang negativer Myonen ( $3,6\text{-}4,6\%$ )	$^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}(\mu^-, \nu\mu\alpha\text{pxn})^{10}\text{Be}$ $x = 1, 2, 3$
	$^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\mu^-, \text{x})^{10}\text{Be}$
	$^{28}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}(\mu^-, 2\text{n})^{26}\text{Al}$
$\alpha$ -induziert (Rest)	$^{23}\text{Na}$	$^{23}\text{Na}(\alpha, \text{n})^{26}\text{Al}$

Bei der Spallationsreaktion trifft ein hochenergetisches Neutron oder Proton auf einen Atomkern. Die durch den Einfang resultierende überschüssige Energie im Kern wird durch



Abdampfen von weiteren Nukleonen kompensiert. Das Resultat ist ein leichter Tochterkern und ein oder mehrere Nukleonen, die wiederum weitere Kernreaktionen eingehen können, sofern ihre Restenergie die notwendige Schwellenenergie  $Q$  besitzt. Je nach Eintrittswinkel, Stoßpartner und Energie können weitere Kernreaktionen auftreten und weitere neue Kerne gebildet werden (Serber 1947, Filges et al. 2001).

Die in der Sekundärteilchenkaskade entstandenen Neutronen verlieren auf dem Weg durch die Atmosphäre durch unelastische Stöße Energie. Dadurch bedingt zeigt sich in der Nähe der Erdoberfläche die in Abbildung 3 dargestellte Energieverteilung. Das Neutronenspektrum zeigt Maxima in den Flussraten bei 100 MeV (relativistische Neutronen), 1-10 MeV (schnelle Neutronen) und  $< 100$  meV (thermische Neutronen) (Phillips et al. 2001). Das Spektrum variiert für Höhen  $> 12$  km (Lal und Peters 1967). Kernreaktionen besitzen gegenüber verschiedenen Neutronenenergien unterschiedlich große Wirkungsquerschnitte. Für die Produktion von  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  sind die Wirkungsquerschnitte für Neutronen mit relativistischen Energien am höchsten. Dem gegenüber ist der Wirkungsquerschnitt für die Kernreaktion zur Produktion von z.B.  $^3\text{He}$  (aus Li) und  $^{36}\text{Cl}$  (aus  $^{35}\text{Cl}$ ) mit thermischen Neutronen am höchsten.



**Abbildung 3:** Energiespektrum der sekundär-gebildeten Neutronen auf Meeresniveau (Goldhagen et al. 2003, Gordon et al. 2004, Dunai 2010). Die Neutronenflussrate für Neutronen aus der Sekundärteilchenkaskade zeigt Maxima im thermischen, schnellen und relativistischen Energiebereich. Kernreaktionen zur Produktion von  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  sind bei Neutronenenergie von ca. 100 MeV am höchsten. Dem gegenüber ist der Wirkungsquerschnitt für die Produktion von  $^3\text{He}$  (aus Li) und  $^{36}\text{Cl}$  (aus  $^{35}\text{Cl}$ ) für Neutronen mit thermischer Energie am höchsten.

Thermische Neutronen können auch auf eine andere natürliche Art und Weise generiert werden. Durch den spontanen Zerfall des in der Natur vorkommenden Urans werden  $\alpha$ -Teilchen emittiert, die wiederum weitere Kernreaktionen eingehen können. Eine dabei häufig auftretende Kernreaktion sind  $(\alpha, \alpha n)$ -Reaktionen. Die dabei frei werdenden Neutronen können in Gesteinsformationen auf thermische Energie moderiert werden und weitere Kernreaktionen auslösen. Das Nuklid  $^{235}\text{U}$  z.B. besitzt gegenüber thermischen Neutronen einen sehr hohen Einfangsquerschnitt. Hier sei das Phänomen des Naturreaktors in Gabun (Zentralafrika) erwähnt. Vor ca. 2 Mrd. a lag die  $^{235}\text{U}$ -Konzentration in der dortigen Uranlagerstätte im Bereich von ca. 3,5 Gew.-%. Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor heutiger Leichtwasserreaktoren. Diese Gegebenheit in Kombination mit der Anwesenheit von Wasser als Moderator führt dazu, dass dort ca. 500.000 a lang eine nukleare Kettenreaktion ablief (Gauthier-Lafaye et al. 1996).

Ferner können die bei der Spaltung freigesetzten Neutronen und  $\alpha$ -Teilchen auch Kernreaktionen auslösen, bei denen es zur Bildung von radiogenen Nukliden wie  $^{10}\text{Be}$  kommt (s. Tabelle 3).

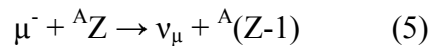
**Tabelle 3:** Bildung von radiogenem  $^{10}\text{Be}$ .

Targetnuklid	Kernreaktion	radiogenes Nuklid
$^7\text{Li}$	$(\alpha, p)$	$^{10}\text{Be}$
$^9\text{Be}$	$(n, \gamma)$	$^{10}\text{Be}$
$^{10}\text{B}$	$(n, p)$	$^{10}\text{Be}$
$^{13}\text{C}$	$(n, \alpha)$	$^{10}\text{Be}$

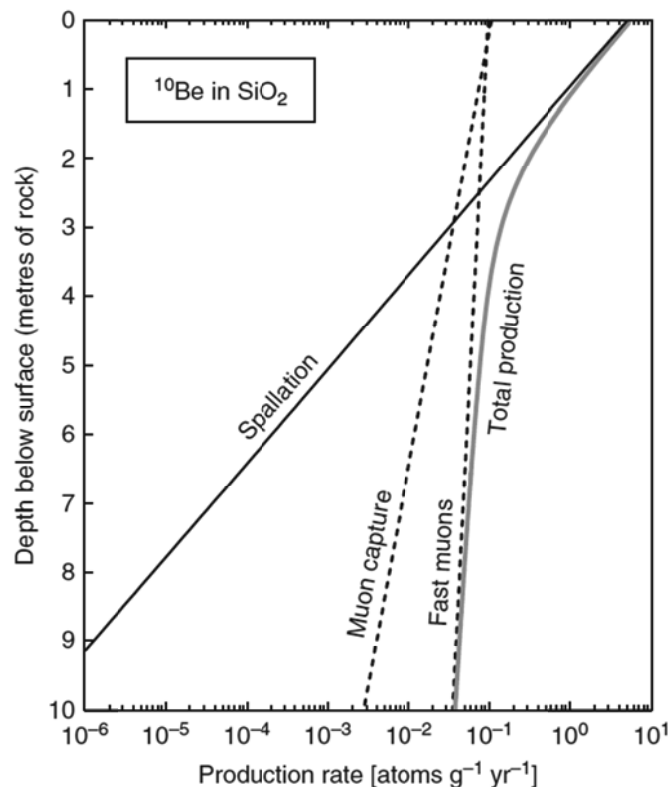
Bei einem Urangehalt in der kontinentalen Erdkruste von durchschnittlich 3 ppm ist der Anteil dieser radiogen produzierten Nuklide allerdings vernachlässigbar (Coles et al. 1976, Burba et al. 1978). Jedoch müssen diese Produktionswege in der Nähe von Uran- und Thorium-Lagerstätten oder in Regionen mit einem hohem U/Th-Anteil berücksichtigt werden. Ein solcher Fall liegt für das beprobte Gebiet, Queen Maud Land, Antarktis, nicht vor.

Der Einfang negativer Myonen zählt zu einer weiteren bedeutsamen Gruppe, die einen Beitrag zur Bildung in-situ gebildeter kosmogener Radionuklide leistet. Die Wechselwirkung von Myonen mit Materie ist geringer als z.B. die der Neutronen. Allerdings nimmt deren Beitrag zur in-situ Produktion mit zunehmender Gesteinstiefe signifikant zu. Werden negative

Myonen aus der Sekundärteilchenkaskade durch Wechselwirkung im Gestein gestoppt, so können sie vom Coulombfeld der Atome in hohen Bohr'schen Elektronenbahnen eingefangen werden. Einmal eingefangen kaskadieren sie schnell ( $\sim 10^{-11}$ s) in die tiefer gelegene K-Schale. Dort werden sie entweder vom Kern eingefangen oder zerfallen aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer von  $\tau = 2,2 \mu\text{s}$  (Kubo 2001). Beim Einfang reagieren die Myonen mit dem Kern über die schwache Wechselwirkung gemäß (s. Gleichung 5):



Der dabei entstehende Kern gibt seine Anregungsenergie durch Nukleonenemission wieder ab. Myonen dringen aufgrund ihres wesentlich kleineren Wirkungsquerschnitts tiefer in die Gesteinsmaterie ein als beispielsweise baryonische Teilchen. Der negative Myonen-Einfang und die Wechselwirkung mit schnellen Myonen sind daher in Gesteinstiefen  $> 3\text{m}$  die dominierende Kernreaktionen zur Bildung von kosmogenen Radionukliden (s. Abbildung 4).



**Abbildung 4:**  $^{10}\text{Be}$ -Produktionsrate als Funktion der Gesteinstiefe (Modellrechnung); bezogen auf Meereshöhe; hohe geomagnetische Breiten; Gesteinsdichte von  $\rho = 2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und  $Z = 11$ . Bis zwei Meter Gesteinstiefe ist die Spallationsreaktion dominierend in der Produktion kosmogener Radionuklide. Danach überwiegen Myonen-induzierte Reaktionen die Bildung (aus Dunai 2010).

Schnelle Myonen erzeugen durch Wechselwirkung mit der Materie hochenergetische Bremsstrahlung, die wiederum über ( $\gamma,n$ )-Reaktionen sekundäre Neutronen freisetzen kann. Diese stehen dann zur Produktion von kosmogenen Radionukliden zur Verfügung. Die Eindringtiefe der Myonen hängt im Wesentlichen von der Energie ab: 1 GeV: 2 m; 4 GeV: 7,9 m; 10 GeV: 19 m; 100 GeV: 154 m; bezogen auf Gesteine mit einer Dichte von  $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und Atome mit  $Z = 11$ . Die mittlere Myonenenergie auf der Erdoberfläche beträgt 4 GeV. Der Anteil zur Bildung von kosmogenen Radionukliden beträgt ca. 2 % für hohe geomagnetische Breiten und Meereshöhe (Eidelman 2004).

Welche Kernreaktion schlussendlich stattfindet, hängt von der Teilchenflussrate, der Schwellenenergie  $Q$ , dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_x$ , der geologischen Position und der Probenhöhe ü. M. ab. Aus ihnen abgeleitet gehen je nach Probenregion und -art unterschiedliche Produktionsraten für kosmogene Radionuklide hervor.

### 3.1.4 Produktionsraten für kosmogene Radionuklide

Eine genaue Kenntnis über die Produktionsraten von kosmogenen Radionukliden ist unverzichtbar, um eine exakte Altersdatierung mittels der Oberflächen-Datierungsmethode durchführen zu können, da alle Modellrechnungen diese Daten zur Altersberechnung heranziehen. Dabei ist die Produktionsrate, in Abhängigkeit von Längen- und Breitengrad sowie der Höhe über Meeresspiegel und von der Art des Targetmaterials, maßgeblich. Sind diese Parameter hinreichend bekannt, so können aus ihnen Normierungsfaktoren, Expositionsalter und Erosionsraten gewonnen werden.

Die Bestimmung von Produktionsraten kann prinzipiell über physikalische Modellrechnungen, Bestrahlungsexperimente oder die am häufigsten verwendete Methode der geologischen Kalibration erfolgen. Bei der geologischen Kalibration wird die Konzentration von kosmogenen Radionukliden in einer stabilen (erosionsfreien), kontinuierlich exponierten geologischen Oberfläche gemessen. Hierzu muss entweder das Alter der Erdoberfläche bekannt sein oder die Oberfläche ist so alt, dass eine Sättigung (Bildung und Zerfall befinden sich im Equilibrium) der in-situ Nuklide vorliegt (Gosse und Phillips 2001, Phillips et al. 2001, Dunai 2010). Durch die Messungen der in-situ gebildeten Isotopenkonzentrationen mehrerer unabhängiger Proben lassen sich die Produktionsraten ( $\text{at}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ) bestimmen.

Zusätzlich sind mehrere unabhängige Datierungsmethoden zur Kreuzvalidierung essentiell, wie z.B. die Ar-Ar-Chronologie, Thermolumineszenz,  $^{14}\text{C}$ -Datierung oder die Dendrochronologie. Hinsichtlich der Normierungs- und Abschirmungsfaktoren sowie der geographischen und geologischen Einflüsse auf die Produktionsraten sei auf weiterführende Literatur verwiesen (Siame et al. 2006, Dunai 2010, Beer et al. 2012).

Im Folgenden werden Untersuchungsergebnisse der Produktionsraten von  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  aus verschiedenen Arbeitsgruppen der letzten Jahre vorgestellt (s. Tabelle 4). Das Problem einer unabhängigen Altersdatierung erschwert eine exakte Angabe über die lokale Produktionsrate.

**Tabelle 4:**  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Produktionsraten in Quarz, normiert auf Meereshöhe und hohe geomagnetische Breiten (nach Gosse und Phillips 2001, Fenton et al. 2011).

$^{10}\text{Be}$ [atms·g <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> ]	$^{26}\text{Al}$ [atms·g <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> ]	Expositionsdauer	Referenz
6,03	36,8 ± 2,7	12,2 ka	(Nishiizumi et al. 1989, Ivy-Ochs 1996)
5,75 ± 0,24	37,4 ± 1,9	10,0 ka	(Kubik 1998)
6,4	37	2,5 Ma / 7 Ma	(Brown et al. 1991, Nishiizumi et al. 1991)
5,32 ± 0,27	27,5	4 Sonnen- Zyklen/ber <sup>2</sup> .	(Nishiizumi et al. 1989, Lal 1991, Nishiizumi et al. 1996)
5,97	36,1	ber./ber.	(Masarik und Reedy 1995)
5,17 ± 0,15	28,9	ca. 21,5 ka/14,0 ka	(Clark 1995, Bierman 1996)
4,26 ± 0,13 <sup>3</sup>		11,7ka	(Goehring et al. 2012)
4,16 ± 0,18 <sup>4</sup>		12ka	(Fenton et al. 2011)

Zwecks Vergleichbarkeit wurden die Daten auf Meereshöhe (NN) und hohe geomagnetische Breiten ( $\Phi > 60^\circ$ ) normiert. Aufgrund der niedrigen Produktionsraten ist der Einsatz von analytischen Methoden, die im Ultraspurenbereich auflösen, z.B. AMS, unausweichlich. Entsprechend sind auch die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit in der chemischen und radiochemischen Aufarbeitung enorm hoch. Aufgrund der Gegebenheit, dass die Expositionsdauern der Quarzproben sehr lang sind, ist ein kritischer Blick auf die Konstanz der Produktionsrate zu werfen. Untersuchungen kosmogener Radionuklide in Mondproben haben gezeigt, dass der Fluss der galaktischen kosmischen Strahlung während der letzten Jahrmillionen nahezu konstant war (Altmaier 2000, Schlickeiser 2002). Aktivitäts-

<sup>2</sup> Modellrechnung ohne Myonenbeiträge.

<sup>3</sup> Modellrechnung.

<sup>4</sup> Modellrechnung..

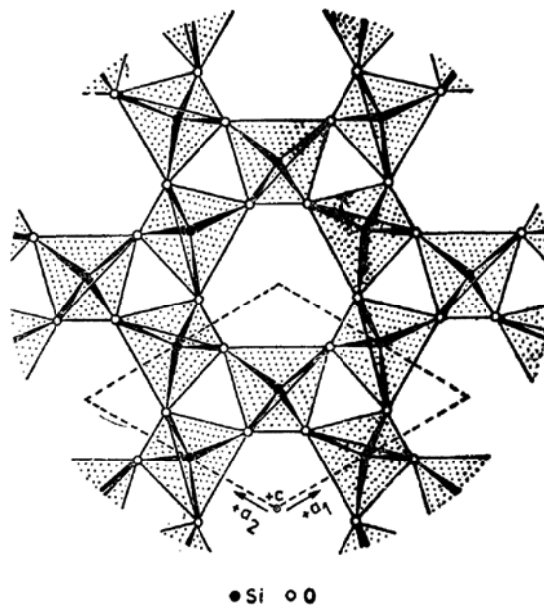
schwankungen, bedingt durch Fluktuationen der Sonnenaktivität, stehen im direkten Zusammenhang mit Schwankungen in den Produktionsraten kosmogener Radionuklide (Teruo und Shigeo 1979, Raisbeck und Yiou 1984, Yiou 1985, Altmaier 2000). Weiterhin ist die immer wiederkehrende Änderung des Erdmagnetfeldes in Bezug auf die Produktionsraten zu berücksichtigen (gilt nicht für Breitengrade  $\phi > 60^\circ$ ). Untersuchungen des Dipolmoments der Erde innerhalb der letzten 200.000 a zeigten eine deutliche Schwankung (Yamazaki und Ioka 1994). Bei einer Umkehr des Erdmagnetfeldes tritt eine Erhöhung der Nuklidproduktionsrate auf (Raisbeck und Yiou 1984), da eine Reduzierung der magnetischen Feldstärke (bei Änderung des Erdmagnetfeldes) dazu führt, dass weniger Strahlung abgeschirmt und mehr GCR/SCR-Strahlung in die Erdatmosphäre gelangt. Aufgrund der zeitintegrierten Messungen von in-situ Nukliden spielen Produktionsschwankungen dieser Art jedoch im Mittel aber keine übergeordnete Rolle.

In der Erdatmosphäre liegt die Produktionsrate von  $^{10}\text{Be}$  um Faktor  $\sim 10^3$  höher als im Gestein (Gosse und Phillips 2001). Die mittleren globalen Produktionsraten von atmosphärischem  $^{10}\text{Be}$  liegen im Bereich von  $0,6 \cdot 10^6 \text{ atms} \cdot \text{cm}^{-2}$  bis  $1,9 \cdot 10^6 \text{ atms} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Raisbeck 1981, Monaghan et al. 1986). Die in der Tropo- und Stratosphäre gebildeten Nuklide absorbieren sehr stark an Aerosolen (Nishiizumi et al. 1986, Dunai 2010) und nach einer mittleren Verweildauer von ca. 1-2 a wird  $^{10}\text{Be}$  auf die Erdoberfläche deponiert (McHargue und Damon 1991, Altmaier 2000). Auf Erdoberflächen können somit  $^{10}\text{Be}$ -Konzentrationen von  $10^7$ - $10^9 \text{ atms} \cdot \text{g}^{-1}$  vorliegen (Monaghan et al. 1986). Die Ablagerung von atmosphärischem  $^{10}\text{Be}$  auf Gesteinsoberflächen und die damit einhergehende Kontamination ist im Vergleich zur in-situ Produktionsrate (ca.  $10^7 \text{ atms} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ) mindestens äquivalent. Die Dekontamination des Gesteins von atmosphärisch deponiertem  $^{10}\text{Be}$  ist daher ein Schlüsselschritt bei der Aufarbeitung der Gesteinsproben (Kohl und Nishiizumi 1992).

### **3.1.5 Quarz als ideales Targetmaterial**

Quarzhaltige Gesteinsproben können als ideale Proben-(Target-)Systeme für die Oberflächen-Datierungsmethode angesehen werden, da sie gegenüber chemischen und mechanischen Umwelteinflüssen stabil sind (Tschudi 2000) und mit 12 % in der Erdkruste häufig vorkommen (Smith 2009). Quarz besitzt einen harten Festkörper mit einem sehr hohen Schmelzpunkt. Die Si-Atome sind  $\text{sp}^3$ -hybridisiert und tetraedrisch mit jeweils vier

O-Atomen kovalent verbunden. Jedes O-Atom hat dabei zwei Si-Atome als Nachbarn. Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft (s. Abbildung 5). Siliziumdioxid existiert in verschiedenen Modifikationen, die sich in der dreidimensionalen Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder unterscheiden. Das optische Erscheinungsbild ist in reiner Form farblos und transparent. Die Dichte beträgt  $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (Chemistry 2009). Zusätzlich zu den stark polaren Einfachbindungen existieren Wechselwirkungen zwischen den freien p-Elektronenpaaren des Sauerstoffs (Donor) und den leeren d-Orbitalen des Siliziums (Akzeptor). Diese (d-p) $\pi$ -Bindungsanteile sind energetisch hoch und erklären die außergewöhnlich hohe Bindungsenergie der Si-O-Bindung und somit die Stabilität gegenüber schwachen Säuren und Laugen, wie sie in mineralischen Phasen in der Umwelt zu finden sind (Riedel 2004). Diese Eigenschaften sind für ein Targetsystem, das einer langen Zeit der Witterung ausgesetzt ist, förderlich. Es wird somit gewährleistet, dass die in-situ produzierten Nuklide unter Normalbedingungen nicht aus dem Kristall ausgespült werden können und der Verlust dieser Radionuklide an der Erdoberfläche nur durch Erosion erklärt werden kann.



**Abbildung 5:** Kristalline Struktur des  $\alpha$ -Quarzes (aus Saha und Bandyopadhyay 1979).

Quarz kommt in der Natur nur selten in Reinform vor. Das Mineral ist fast immer mit Fremdmineralien verwachsen. Diese wiederum beinhalten Elemente, die störend für die spätere Aufarbeitung oder Messung sein können (Isobareninterferenzen). Als Hauptnebenbestandteile sind hier Feldspäte<sup>5</sup> und Glimmer<sup>6</sup> zu nennen. Sie gehören zu den Gruppen der

<sup>5</sup>  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$  (Falbe 1995).

Alumosilikate bzw. Schichtsilikate. Beide bilden eine in der Erdkruste weit verbreitete Mineralklasse. Die Dichten von Glimmer liegen zwischen  $2,76\text{--}3,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Falbe 1995).

Im Gegensatz zum Beryllium kann der intrinsische Aluminiumgehalt der Quarzproben nicht vernachlässigt werden (Altmaier 2000) und muss daher zusätzlich spektrometrisch bestimmt werden.

### 3.1.6 Oberflächen-Datierungsmethode

Die Altersbestimmung von Gesteinsoberflächen durch kosmogene Radionuklide geht auf die Pionierarbeiten von (Davis und Schaeffer 1955) zurück. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Methode der Oberflächendatierung mittels kosmogener Nuklide zu einer leistungsfähigen Methode in der Quartärchronologie sowie der quantitativen Landschaftsanalyse entwickelt. Kosmogene Nuklide werden durch kosmische Strahlung in Fest- und Lockergestein gebildet. Die Konzentration der kosmogenen Nuklide wird, wie bereits eingangs erwähnt, aufgrund der hohen Auflösung bei geringer Messzeit und gleichzeitig hoher Isobarenunterdrückung mittels AMS bestimmt. Dies ermöglicht je nach Erosionsrate eine Datierung von Landschaftselementen und Landschaftsformen mit Altern zwischen einigen  $10^2$  a bis über  $10^6$  a (Ivy-Ochs 2008).

Man nutzt bei der Oberflächen-Datierungsmethode aus, dass in definierten Systemen bei Kenntnis relevanter Parameter auf den Zeitpunkt geschlossen werden kann, ab wann das Material der kosmischen Strahlung ausgesetzt war. Somit korreliert der Beginn der Bestrahlung und damit die Produktion von in-situ kosmogenen Radionukliden mit der Abwesenheit einer absorbierenden Schicht, z.B. Eisschicht, Schneedecke etc.. Sollte z.B. eine Eisschicht sich sukzessive zurückgebildet oder ein Nunatak aufgrund von Tektonik sich aus einem Eispanzer herausgebildet haben, so sollte sich in den Gesteinsproben in Abhängigkeit der freigelegten Probenhöhe ein Nuklid-Konzentrationsgradient ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ) finden lassen. Diese Methode wurde von (Lal 1991) entwickelt.

Befindet sich eine Probe an einer geologisch stabilen Oberfläche, akkumulieren die gebildeten in-situ kosmogenen Radionuklide über den Zeitraum  $t$ . Kommt es an der Probenoberfläche zu

---

<sup>6</sup> A0,5–1 M2–3  $[\text{T}_4\text{O}_{10}\text{A}_2]$  A: 12-fach koordinierte Kationen (K, Na, Ca, Ba, Rb, Cs,  $\text{NH}_4^+$ ), M: 6-fach koordinierte Kationen (Li, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Zn, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr, V, Ti), T: 4-fach koordinierte Kationen (Si, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , B, Be), A: Anion ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) (Rieder et al. 1999).



keiner nennenswerten Erosion, kann die Konzentration der gebildeten Nuklide ( $C_{\text{total}}$ ) nach einer Zeit  $t$  für eine Tiefe  $d$  beschrieben werden durch:

$$C_{\text{total}}(t,d) = C_{\text{inh}}(d)e^{-\lambda t} + \sum_i \frac{P_i(d)}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6)$$

mit

$$P_i(d) = P_i(0)e^{-d\rho/\Lambda_i} \quad (7)$$

(Dunai 2010).  $C_{\text{inh}}$  beschreibt alle zuvor gebildeten Nuklide im System, sei es aus vorherigen Expositionen (z.B. Zwischenbedeckung) oder anderweitig gebildeten Pfaden.  $P$  ist die Produktionsrate des untersuchten Nuklids. Der Index  $i$  kennzeichnet die Produktion für jeden einzelnen Produktionsweg, sei es Neutronen-induziert, Myonen-Einfang oder andere.  $\rho$  gibt die Dichte der Probenschicht an.  $\Lambda$  spiegelt den Abschwächungsgrad der Strahlung in der Materie wider.  $\lambda$  ist die Zerfallskonstante des jeweiligen Nuklids mit

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \left( \text{oder } \tau = \frac{1}{\lambda} \right) \quad (8)$$

(Dunai 2010). Waren zum Zeitpunkt  $t_0$  keine kosmogenen Radionuklide im Probenmaterial zugegen ( $C_{\text{inh}} = 0$ ) und ist das gesamte Nuklidinventar einzig und allein durch die Bestrahlung aufgebaut, so kann die Nuklidkonzentration genutzt werden, um das Expositionsalter zu bestimmen:

$$T_{\text{exp}} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 - \frac{C_{\text{cos}} \lambda(d, T_{\text{exp}})}{\sum_i P_i(d) e^{-d\rho/\Lambda_i}} \right) \quad (9)$$

(Lal 1991, Niedermann 2002). Für Proben, die unmittelbar an der Oberfläche liegen ( $d = 0$ ), gilt demnach:

$$T_{\text{exp}} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 - \frac{C_{\text{cos}} \lambda(0, T_{\text{exp}})}{\sum_i P_i(0)} \right) \quad (10)$$

(Dunai 2010). Je nach Situation und Kenntnis über Erosionsraten, Massen- und topographische Abschirmung, Zwischen- oder Wiederbedeckung des Probenmaterials müssen weitere Terme ergänzt bzw. angepasst werden. Hier sei auf weiterführende Literatur hingewiesen (Dunai 2010). Dem Online-Programm CRONUS-Earth Rechner (Balco et al.

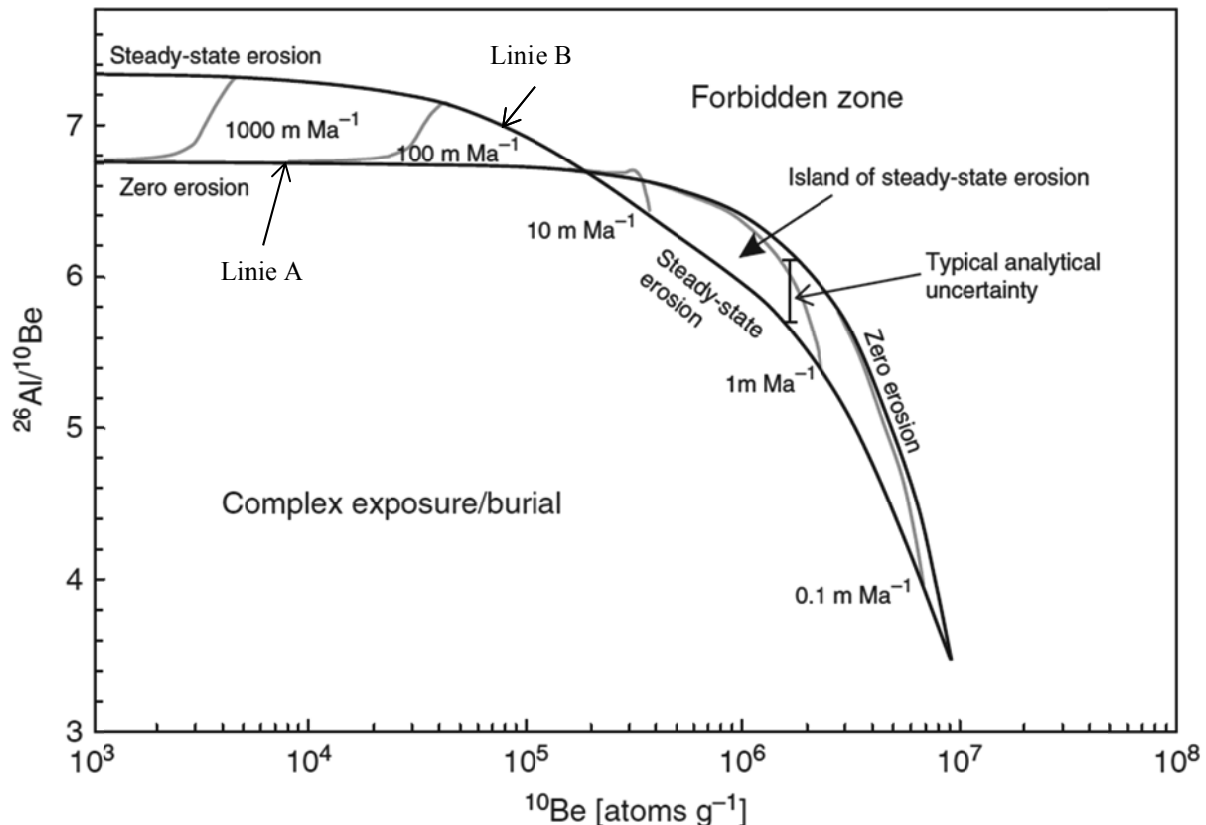
2008) liegen diese Formeln zugrunde. Internationale Gruppen lieferten für die Modellrechnung die zugrunde liegenden Parameter, so dass derzeit die Auswertung von kosmogenen in-situ Daten durch das CRONUS-Earth Programm ein allgemeines Auswertungstool darstellt, welches unter <http://hess.ess.washington.edu/math/> (02.02.2013) zu finden ist.

Kosmogene Radionuklide werden in der Atmosphäre und darüber hinaus in Gesteinen fortwährend produziert. Damit diese Nuklide unter Zuhilfenahme der Oberflächen-Datierungsmethode verwendet werden können, müssen sie Produktions- und analytischen Ansprüchen genügen. Im Folgenden werden die wichtigsten Anforderungen hierzu aufgezeigt (Dunai 2010):

- Das untersuchte kosmogene Radionuklid sollte im Probenmaterial idealerweise nicht vor der Exposition vorhanden, sondern ausschließlich durch Wechselwirkung mit den Sekundärteilchen in-situ produziert worden sein.
- Das kosmogene Radionuklid sollte radioaktiv sein und eine geeignete Halbwertszeit hinsichtlich der geologischen Fragestellung besitzen. Es können auch terrestrische Altersinformationen aus Edelgasen bzw. deren Isotopenverhältnisse gewonnen werden. Dabei sind die selten vorkommenden stabilen Isotope, wie z.B.  $^3\text{He}$  und  $^{21}\text{Ne}$  von Interesse. Bei Untersuchungen von extra-terrestrischem Material kann das seltene Edelgas-Isotop  $^{81}\text{Kr}$  ( $T_{1/2} = 229 \pm 11 \text{ ka}$ ) verwendet werden (Eugster 1988, Baglin 1996).
- Alle natürlich vorkommenden Interferenzen im Probenmaterial (z.B. Isobaren-Problem, Matrixeffekte) sollten sich chemisch und analytisch diskriminieren lassen.
- Eine hinreichend exakte Kenntnis über Probenmaterial, Produktionsrate und -mechanismus sowie Erosionsrate für das Probengebiet sollten bekannt sein.
- Die zu untersuchenden Nuklide müssen analytisch gut aufzuschließen sein (Konzentrationsbereich, Isolierbarkeit, Interferenzprobleme etc.).
- Das Targetmaterial muss ein in sich geschlossenes System darstellen: witterungsbeständig, geringe Auswaschungseffekte, erosionsstabil etc..
- Die Bildung der kosmogenen Radionuklide sollte in gängigen, häufig vorkommenden Oberflächenmaterialien erfolgen.

### 3.1.7 Darstellung im Einheitsdiagramm

Zur Interpretationshilfe der gemessenen AMS-Nuklidkonzentrationen können die Messdaten bzw. die berechneten Freilegungsalter im Einheitsdiagramm aufgetragen werden. Hierzu werden die Nuklidkonzentrationen normiert und in einem  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ - gegen  $^{10}\text{Be}$ -Einheitsdiagramm graphisch dargestellt (s. Abbildung 6).



**Abbildung 6:**  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ - gegen  $^{10}\text{Be}$ -Diagramm (inklusive der Myonen-Beiträge). Bei hohen Erosionsraten können in-situ gebildete Nuklide aus der Tiefe (Myonen-produziert) an die Oberfläche treten, noch bevor sie zerfallen, wodurch die relativen Beiträge von  $^{10}\text{Be}$  sich erhöhen und das  $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ -Verhältnis über das für eine stabile Oberfläche gehoben wird. Die allgemeine Form der Kurven ist den unterschiedlichen Halbwertszeiten von  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  geschuldet da  $^{26}\text{Al}$  schneller zerfällt als  $^{10}\text{Be}$ . Nach  $> 8 \text{ Ma}$  Exposition befinden sich beide Nuklide in der Sättigung. Proben von stabilen Oberflächen (ohne Erosion) liegen auf der „Null-Erosions“-Linie und laufen stetig weiter in Richtung höherer  $^{10}\text{Be}$ -Konzentrationen. Proben von fortwährend erodierenden Oberflächen verweilen hingegen an einem bestimmten Punkt auf der „steady state Erosion-Linie“. Die grauen Verdingungslinien im Modell zeigen erodierte Proben auf dem Weg zum „steady state“. Die Endpunkte der grauen Linien sind dort, wo die Proben einen stationären Zustand erreicht haben. Die „steady-state-Erosion“-Linie verbindet alle möglichen stationären Lösungen. Alle Proben mit einer einfachen oder einmaligen Exposition oder Erosion liegen zwischen den beiden schwarzen Linien, in der sogenannten „Insel“ der „steady-state Erosion“ (Lal 1991). Proben, die eine komplexe Expositionsgeschichte erfahren haben (Wieder- oder Zwischenbedeckung), liegen unterhalb der „Insel“. Das Gebiet oberhalb und auf der rechten Seite der „Insel“ ist „verboten“. Kein natürlich vorkommendes Expositionsszenario trifft auf diesen Bereich zu. Die  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ -Verhältnisse haben typische Unsicherheiten von  $\pm 5\%$  ( $\pm 1 \sigma$ ) bei der  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Bestimmungen (nach Dunai 2010).

Dabei werden die Isotopenverhältnisse  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  gegen die  $^{10}\text{Be}$ -Konzentration (letzten Endes gegen die Expositionsdauer) aufgetragen. Die Normierung erfolgt auf hohe geomagnetische Breiten ( $\phi > 60^\circ$ ) und auf Meereshöhe (NN). Anhand des Isotopenverhältnisses können Abschätzungen über Expositionsalter und Erosionsrate getroffen werden (Lal und Arnold 1985, Lal 1991, Gosse und Phillips 2001). Zusätzlich kann die Dauer einer möglichen Zwischenbedeckung quantifiziert werden.

Die obere und die untere schwarzen Bezugslinien stellen zwei Grenzfälle der Exposition dar. Linie A des Einheitsdiagramms spiegelt ein Szenario wider, bei dem keinerlei Erosion am Gestein aufgetreten ist ( $\varepsilon = 0$ ). Linie B gibt eine Sättigungskonzentration wider, wie sie für die Gesamtheit verschiedener Erosionsraten gefunden wurde. Die Krümmung der Linie rührt aus den Berechnungen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Halbwertszeiten her. Die grauen Verbindungslinien geben Erosionsraten wider und steigen von unten rechts ( $\varepsilon = 0,1 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$ ) nach oben links ( $\varepsilon = 1000 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$ ) zunehmend an. Diese Linien verdeutlichen, wie sich unter verschiedenen Erosionsraten die  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ -Verhältnisse mit wachsender Expositionsdauer auf das Verhältnis bei Sättigung der Nuklidkonzentrationen (Linie B) zubewegen. Das von den Linien A und B aufgespannte Feld wird als „Island of Steady State Erosion“ bezeichnet. Für Datenpunkte, die innerhalb dieser „Insel“ liegen, können im Rahmen des Modells prinzipiell das Freilegungsalter und dessen Erosionsrate berechnet werden. In der Praxis wird jedoch ein statistischer AMS-Fehler zusammen mit einem Fehler bei der chemischen Aufbereitung von  $\geq 5\%$  erreicht. Die daraus resultierenden Freilegungsalter können dann nur noch als Schätzwerte dienen. Aus geologischer Sicht ist allerdings ein Fehler von  $> 5\%$  in einem Betrachtungsfenster von mehreren Ma durchaus vertretbar, sofern die wissenschaftliche Fragestellung lediglich eine grobe Abschätzung verlangt. Untersuchungen von Gletscher- oder Freilegungsszenarien (von Gebirgsketten o.ä.) können auch noch mit einem solchen Fehler hinreichend genau rekonstruiert werden (Altmaier 2000).

Mit Einsetzen einer Zwischenbedeckung wird die Radionuklidproduktion unterbrochen. Die bis dahin gebildeten Radioisotope zerfallen gemäß ihrer Halbwertszeiten. Entsprechend der Halbwertszeiten von  $^{26}\text{Al}$  und  $^{10}\text{Be}$  zerfällt  $^{26}\text{Al}$  schneller als  $^{10}\text{Be}$ . Folglich ändert sich das Isotopenverhältnis von  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  und die Datenpunkte wandern im Einheitsdiagramm aus der „Insel“ zunehmend nach links-unten (komplexe Wiederbedeckung). Datenpunkte, deren Verhältnisse sich oberhalb der Linie B befinden, sind verboten, da solche Konzentrationen unter denkbaren Expositionsszenarien nicht erreicht werden können (Dunai 2010).

### 3.1.8 Der Begriff der Erosion

Unter Erosion versteht man eine physikalische Entfernung des Bodenmaterials von der Erdoberfläche, ausgedrückt in Länge pro Zeit. Durch die Abtragung von Oberflächenmaterial durch die oben genannten physikalischen und chemischen Einflüsse können sich Nuklidkonzentrationen im Probenmaterial verändern. Je nach Fragestellung kann dies ein störender Effekt sein (Oberflächen-Datierungsmethode) oder aber ein Hilfsmittel zur Rekonstruktion der Bodenerosion darstellen, wie in dieser Arbeit gezeigt wird (Erosionsuntersuchung in Agroökosystemen). Bei allen Altersdatierungen oder Umweltuntersuchungen spielt die Erosion eine zentrale Rolle.

Der Verlust und die Verlagerung von Bodenmaterial (Erosion) kann durch Wasser und Wind verursacht werden. Mengenmäßig ist die Bodenerosion durch Wasser gegenüber der Winderosion dominierend. Überdurchschnittlich stark durch Wassererosion betroffen sind z.B. die Böden in Asien, Nordamerika und Ozeanien, während sich in Afrika die Winderosion deutlich stärker auswirkt (Münster 2013). Beide Erosionsformen stellen die Hauptursachen der globalen Bodendegradation dar. Auch unter natürlichen Bedingungen befinden sich Böden nie in einem stabilen Entwicklungszustand und ändern sich fortlaufend. Durch die landwirtschaftliche Nutzung finden allerdings Erosionsprozesse statt, die weit über den natürlichen Erosionsraten liegen. Mit dem Verlust von Boden geht der Verlust von nährstoffreichen organischen Substanzen einher, die die Fruchtbarkeit des Oberbodens massiv beeinflussen. Geologische Gegebenheiten wie Bodenmaterial, Hanglage, Vegetationsdecke, Strömungseinflüsse etc. bestimmen die vorherrschende Erosionsform.

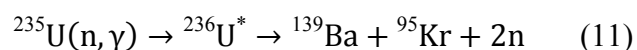
## 3.2 Das Element Plutonium

Im Folgenden wird auf das Element Plutonium intensiver eingegangen, da die Isolierung und Abtrennung des Nuklids aus Bodenproben zur anschließenden Messung mittels AMS aufgrund des komplexen chemischen Verhaltens (viele Oxidationsstufen) nicht trivial ist. Demgegenüber steht das Nuklid  $^{137}\text{Cs}$ , welches direkt und ohne chemische Aufarbeitung der Bodenproben mittels  $\gamma$ -Spektrometrie gemessen werden kann. Hier soll nur der Eintrag von  $^{137}\text{Cs}$  und dessen Verwendung als Umwelttracer diskutiert werden. Fallout-Plutonium als Tracer zur Beobachtung von Erosionsprozessen heranzuziehen, ist im Vergleich zu den

kosmogenen Radionukliden  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  erst in den letzten Jahren aufgekommen <sup>7</sup> (siehe Schimmack et al. 2002, Everett et al. 2008). Die chemische Abtrennung und Messung der Elemente Beryllium und Aluminium zur Altersbestimmung sind hingegen seit Kohl und Nishiizumi (1992) bekannt und sollen daher hier nicht weiter ausgeführt werden.

### 3.2.1 Historie

Im Jahre 1934 veröffentlichte Enrico Fermi die Ergebnisse seiner Bestrahlungsexperimente von Uran ( $Z = 92$ ) mit Neutronen. Ausgehend von vorherigen Experimenten vermutete Fermi, durch den Beschuss ein Element mit einer höheren Kernladungszahl ( $Z = 93$ ) herstellen zu können. Anstatt eines radioaktiven Nuklids entstanden gleich fünf radioaktive Nuklide mit jeweils unterschiedlichen Halbwertszeiten. Die korrekte Interpretation seiner Ergebnisse blieb zunächst aus. 1938 gelang es den Chemikern Otto Hahn und Fritz Straßmann das Experiment und die Ergebnisse mit Hilfe von Lise Meitner korrekt zu deuten. Dabei machten sie eine revolutionäre Entdeckung.  $^{238}\text{U}$  reagiert zwar mit Neutronen, jedoch wird diese Reaktion von der Spaltung des damals noch unbeachteten  $^{235}\text{U}$  vollkommen überlagert (s. Gleichung 11). Durch die geschickte Abtrennung der Spaltprodukte ( $^{139}\text{Ba}$ ) konnte die Kernspaltung nachgewiesen werden. Nur Otto Hahn erhielt für die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet 1945 den Nobelpreis in Chemie.



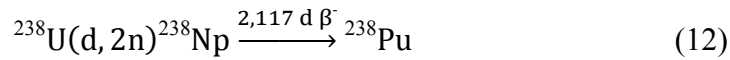
\*angeregter Kern

Das künstliche Element Plutonium mit der Ordnungszahl 94 ( $Z = 94$ ) wurde erstmals von G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl 1940 an der Universität von Kalifornien, Berkeley (USA), durch die Bombardierung von Uran mit Deutronen hergestellt (s. Gleichung 12) (Seaborg et al. 1946). Dabei entsteht zunächst  $^{238}\text{Np}$ , das mit einer

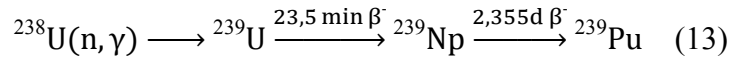
---

<sup>7</sup> Erstmals tauchten kosmogene Nuklide in Meteoritenuntersuchungen in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts in den Wissenschaften auf. Aufbauend auf den Grundlagen von Davis und Schaeffer (1955) entwickelten Lal und Peters (1967) die Idee, kosmogene Radionuklide für terrestrische Oberflächenuntersuchungen heranzuziehen. Lal und Arnold (1985) publizierten 1985 die ersten Diskussionen über deren Anwendungsmöglichkeiten und Gebiete. Mit Lal (1991) und Kohl und Nishiizumi (1992) wurden die Prinzipien der Erosions- und Altersbestimmung bekannt und werden seither in den verschiedensten Wissenschaftsdisziplinen angewendet.

Halbwertszeit von 2,117 Tagen unter Aussendung von  $\beta^-$ -Teilchen zu  $^{238}\text{Pu}$  zerfällt (Magill et al. 2006).



Ausgehend von  $^{238}\text{U}$  kann auch das künstliche Isotop  $^{239}\text{Pu}$  erbrütet werden (s. Gleichung 13).



Die Entdeckung des Isotops  $^{239}\text{Pu}$  durch Kennedy, Seaborg, Segré und Wahl (Kennedy et al. 1946) weckte aufgrund seiner Spaltbarkeit mit thermischen Neutronen großes Interesse. Dabei wurde das Potenzial von  $^{239}\text{Pu}$  als Spaltquelle für Atombomben und Kernreaktoren erkannt und eingesetzt.

Das heute in der Umwelt anzutreffende Plutonium-Inventar kann aufgrund seines Ursprungs in zwei Gruppen unterteilt werden. Der dominierende Anteil ist das anthropogene, künstlich hergestellte Plutonium, das in Kernreaktoren erzeugt, aber vor allem durch oberirdische Kernwaffentests und vereinzelt durch Unfälle in die Umwelt emittiert wurde. Die Freisetzung bei Unfällen ist eher unbedeutend bzw. allenfalls lokal. Daneben wird heute noch Plutonium auf natürliche Weise gebildet (s. Kapitel 3.2.2), diese Mengen sind jedoch gegenüber dem anthropogenen Eintrag in der Regel vernachlässigbar.

### 3.2.2 Vorkommen in der Umwelt

Bei der Entstehung der Erde vor ca. 4,5 Mrd. a war Plutonium vorhanden (Zhang 2002). Im Laufe der Zeit zerfiel der größte Anteil der Plutoniumisotope aufgrund ihrer Halbwertszeiten. Auf der Basis der Zerfallsketten, insbesondere derjenigen des primordialen Nuklids  $^{244}\text{Pu}$ , lassen sich große Zeitskalen untersuchen. In der Regel können 5-10 Halbwertszeiten des verwendeten Nuklids als Untersuchungszeitraum genutzt werden (Hoffman 1971, Wallner 2003, Lachner et al. 2012). Kleinste Mengen von Plutonium werden ständig in Uranerz gebildet. Das Vorkommen von Plutonium in Uranerzen konnte von Seaborg und Perlman in kanadischer Pechblende ( $\text{UO}_2$ ) und Carnotit ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 1942 erstmalig

nachgewiesen werden (Seaborg und Perlman 1948, Fischer 1987). Entsprechend der Gleichung 13 entstehen kleinste Mengen an  $^{239}\text{Pu}$  in Uran-Mineralien. In der folgenden Tabelle 5 sind einige Uranerze mit ihren  $^{239}\text{Pu}$ -Konzentrationen aufgelistet.

**Tabelle 5:**  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse in Uranerzen (nach Levine und Seaborg 1951).

Uranerz	Region	Urananteil im Erz [%]	$^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U} \cdot [10^{-12}]$
Pechblende	Kanada	13,5	7,1
	Kongo	38	12
	Colorado	50	7,7
Carnotit	Colorado	10	$\leq 0,4$
Monazit	Brazilien	0,24	8,3
	USA	1,64	3,6

Wie aus Tabelle 5 und den  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ -Verhältnissen zu entnehmen, ist der Anteil an natürlich produziertem Plutonium enorm gering und ist zudem auf Uran-Lagerstätten begrenzt. Die Auswirkung dieser Aktivitätsmenge auf Mensch und Natur sowie ein Einfluss auf die Fragestellung dieser Arbeit sind daher zu vernachlässigen.

Das heute anzutreffende Plutonium-Inventar auf der Erde resultiert hauptsächlich aus den oberirdischen Kernwaffentests, die in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt wurden. Dieses Fallout-Plutonium besteht überwiegend aus  $^{239}\text{Pu}$  (unterlag nicht der Kettenreaktion) und das durch Neutroneneinfang entstandene  $^{240}\text{Pu}$ . Durch das Aufsteigen des Atompilzes in große Höhen (obere Troposphäre) wurde das Plutonium weltweit eingetragen (s. Kapitel 3.2.7) (Hardy 1973, Perkins 1980, Buessler 1997). Dadurch lassen sich Fallout-Nuklide global in Umweltproben nachweisen. Dies macht eine Beobachtung von z.B. erodierten Böden mittels Fallout-Plutonium und auch mittels dem Spaltprodukt Cäsium in Südafrika (s. Kapitel 2) überhaupt erst möglich, da die Quelle des dort eingetragenen Fallouts aus oberirdischen Kernwaffentests resultiert, die tausende von Kilometern entfernt durchgeführt wurden und daher von einer weitestgehend homogenen Verteilung und Deposition der Fallout Nuklide im Boden ausgegangen werden kann. Heute liegt ein mittlerer Konzentrationsbereich von  $^{239}\text{Pu}$  in der Erdkruste von  $(6-15) \cdot 10^{-18} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  vor (Allard 1984, Bürger 2005). Typische Konzentrationen in Böden sind  $(0,6-3,2) \cdot 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Watters 1980), ca.  $3,8 \cdot 10^{-18} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  in Ozeanen (Baxter 1995, Hirose 2001), ca.  $10^{-17}-10^{-18} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  in Süßwasser (Nordamerika) (Cornett 1995) und durch Anreicherung über die Nahrungskette durchschnittlich ca.  $10^{-14}-10^{-16} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  im Menschen (Taylor 1995). Dabei ist zu



beachten, dass der Anteil der deponierten Menge an Fallout-Nukliden, bedingt durch die Lage der Kernwaffentestgebiete, auf der Nordhalbkugel ca. 3 mal höher ist als auf der Südhalbkugel (Hardy 1973).

Plutonium, das in die Umwelt eingetragen wurde, zeigt nur eine geringe Mobilität in Böden. Dies zeigen die in Tabelle 6 wiedergegebenen  $K_D$ -Werte. Sie geben das Verhältnis von gebundenen Partikeln und zu denen in Lösung an. Die hohen  $K_D$ -Werte für verschiedene Bodentypen spiegeln eine hohe und starke chemische Bindung der Nuklide wider, wodurch physikalische Transportmechanismen, wie z.B. die Erosion, einen größeren Einfluss auf die Mobilität haben als die chemischen (Dilger und Koelzer 1989).

**Tabelle 6:** Verteilungskoeffizienten  $K_D$  für Plutonium in verschiedenen Bodenarten (aus Bisinger 2009).

Bodenart	$[K_D]$
Sand	$5,4 \cdot 10^2$
Lehm	$1,2 \cdot 10^3$
Ton	$4,9 \cdot 10^3$
organisch	$1,8 \cdot 10^3$

Einflussnehmende Parameter bei der Verteilung von Plutonium in Böden sind Redoxchemie, pH-Wert, Hydrolyse, Kolloidbildung, Komplexbildung und Absorptionsverhalten. Dies und vor allem die vielen nebeneinander vorliegenden Oxidationsstufen des Elements (s. Kapitel 3.2.5) machen die Untersuchungen von Plutonium in Böden so komplex.

### 3.2.3 Isotope

Alle 20 bekannten Isotope des Elements Plutonium ( $^{228}\text{Pu}$ - $^{247}\text{Pu}$ ) sind radioaktiv. Hinsichtlich der Radioökologie, der Toxizität, der langen Halbwertszeiten, ihrer Spaltbarkeit, ihrer Anwendung sowie der Umweltüberwachung sind die  $\alpha$ -Strahler  $^{238,239,240,242}\text{Pu}$  von besonderem Interesse. Die größte technische Anwendung findet das Isotop  $^{239}\text{Pu}$ , da es spaltbar ist, einen großen Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen besitzt und somit als Brennstoff in Kernanlagen Verwendung findet (meist als U/Pu-Mischoxid = MOX). Des Weiteren wird  $^{239}\text{Pu}$  als Spaltstoff für Kernwaffen genutzt. Die beim spontanen Zerfall des Nuklids  $^{238}\text{Pu}$  freiwerdende Energie wird auch weiterhin als Energiequelle in Form eines Radioisotopengenerators (s.g. Atombatterien) genutzt. Anwendungsgebiete dafür finden sich

in Raumfahrtgeräten, wie z.B. Mars-Rover, Cassini, Curiosity, Voyager, SNAP-9A etc. und darüber hinaus in Tiefseetauchanzügen oder in Herzschrittmachern.

**Tabelle 7:** Bedeutsame Plutonium-Isotope (Richard et al. 1999, Magill et al. 2006).

Pu-Isotop	Halbwertszeit [T <sub>1/2</sub> ]	spezifische Aktivität [Bq·g <sup>-1</sup> ]	Hauptzerfalls-kanal	v <sub>n,th</sub>	p <sub>α</sub> [%]	Zerfallsenergie E <sub>α</sub> [MeV]
238	87,74 a	6,33·10 <sup>11</sup>	α	2,33 ± 0,08	70,9	5,499
					29,0	5,456
239	2,411 · 10 <sup>4</sup> a	2,30·10 <sup>9</sup>	α	2,97 ± 0,14	73,3	5,157
					15,1	5,144
					11,5	5,106
240	6563 a	8,40·10 <sup>10</sup>	α	2,88 ± 0,01	72,9	5,168
					27,0	5,124
241	14,41	3,82·10 <sup>12</sup>	β <sup>-</sup>	2,969 ± 0,023	ca. 95	0,02
242	3,750 · 10 <sup>5</sup> a	1,46·10 <sup>8</sup>	α	2,91 ± 0,02	76,5	4,901
					23,5	4,856
244	8,08 · 10 <sup>7</sup> a	6,80 · 10 <sup>5</sup>	α		80,6	4,589
					19,4	4,546

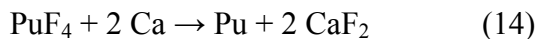
Alle wichtigen Plutonium-Isotope sind mit ihren Halbwertszeiten, spezifischen Aktivitäten, Zerfallsenergien (E<sub>α</sub>) und -arten, Spaltquerschnitten (σ<sub>f</sub>), Anzahl der Spaltneutronen (v<sub>n,th</sub>) sowie ihren Häufigkeiten (p<sub>α</sub>) in Tabelle 7 aufgelistet.

Mit dem Einsatz von Plutonium als Spaltstoff (s. Kapitel 3.2.6) ist der Eintrag dieser Nuklide in die Umwelt (durch Tests, Unfälle etc.) verbunden. Vorwiegend sind die Nuklide <sup>239</sup>Pu und <sup>240</sup>Pu in der Umwelt anzutreffen. Diese Isotope werden daher neben anderen vorwiegend in dieser Arbeit genutzt.

### 3.2.4 Physikalische und chemische Eigenschaften

Plutonium zählt zu den Elementen der Actinoidenreihe, ist somit ein Metall und hat eine feste und silberglänzende Erscheinungsform. Es weist einen unedlen Charakter auf und besitzt eine hohe chemische Reaktivität. Der Schmelzpunkt liegt bei 639,5°C, der Siedepunkt bei 3235°C und die Dichte mit ρ = 19,74 g·cm<sup>-3</sup> (α-Pu) ist ähnlich hoch wie für Gold. An trockener Luft

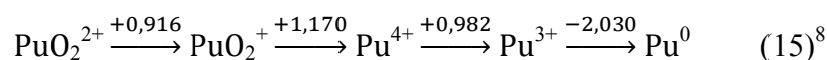
überzieht sich das Metall rasch mit einer Oxidschicht. An feuchter Luft kommt es zu einer raschen Oxidation des Metalls. In Säuren löst sich Plutonium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Plutoniumionen in ihrer beständigsten Oxidationsstufe +4. In konzentrierter Salpetersäure wird Plutonium passiviert, wohingegen in Anwesenheit von Fluorid diese Passivierung unterdrückt wird. Aus diesem Grunde wird Plutonium bevorzugt in fluoridhaltiger Salpetersäure in Lösung gebracht. Reaktionsträge zeigt sich Plutonium auch in der Anwesenheit von Wasser und Alkalien. Alle Isotope des Elements sind radioaktiv. Die Herstellung von elementarem Plutonium kann durch die Reduktion der schwerlöslichen Fluoride  $\text{PuF}_3$  oder  $\text{PuF}_4$  mit Alkali- oder Erdalkalimetallen realisiert werden (s. Gleichung 14) (Wiberg et al. 2007).



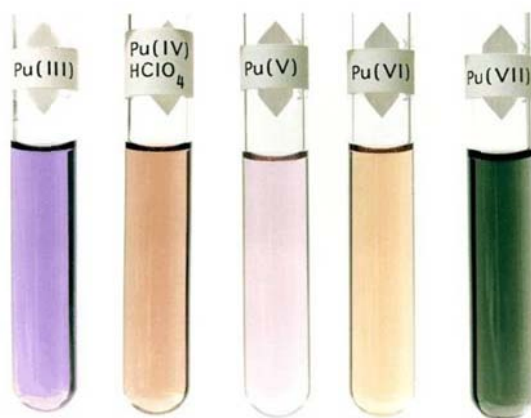
Den generellen chemisch-physikalischen Eigenschaften von Plutonium liegt die Lanthanoiden/Actinoiden-Kontraktion zugrunde. Sowohl in der Lanthanoiden- als auch in der Actinoidenreihe tritt das Phänomen auf, dass der Ionenradius vom Lanthan ( $Z = 57$ ) zum Lutetium ( $Z = 71$ ) bzw. vom Actinium ( $Z = 89$ ) hin zum Lawrencium ( $Z = 103$ ) abnimmt. Dieser aperiodische Trend erklärt sich durch die zunehmende positive Kernladung und die somit festere Bindung der Elektronenunterschalen mit zunehmender Füllung der f-Orbitale an den Kern. Plutonium weist eine Elektronenkonfiguration  $(\text{Rn}) 5f^6 7s^2$  auf. Die Abschirmung der 5f-Elektronen durch die restlichen Elektronen ist jedoch weniger effektiv als bei den 4f-Elektronen der Lanthanoide. Aus diesem Grund sind die Actinoide anfälliger gegen chemische Einflüsse als die Lanthanoide (Bisinger 2009a). Eine weitere Besonderheit ist die physikalische Eigenschaft von Plutonium, in sechs allotrope Gruppen zu kristallisieren. Die Gruppen teilen sich auf in zwei monokline, eine orthorhombische, eine kubisch-flächenzentrierte, eine tetragonale und eine kubisch-raumzentrierte. Die Metallatome sind unter Normalbedingungen in stabilen Modifikationen bevorzugt dichtest gepackt. Die bei Raumtemperatur stabilen Modifikationen sind anisotrop und zeichnen sich durch niedrige Symmetrie aus, was für Metalle eine Ausnahme darstellt.

### 3.2.5 Oxidationszustände und Redoxeigenschaften

In Abhängigkeit des Oxidationszustandes ändern sich die chemischen, biologischen und toxikologischen Eigenschaften von Plutonium grundlegend. Dieses komplexe Verhalten muss bei der Aufarbeitung und der Isolierung von Plutonium aus Umweltproben berücksichtigt werden. Die Elektronenkonfiguration des Elements lässt die Oxidationsstufen +3, +4, +5, +6 wie sogar +7 zu. Aufgrund der eng beieinander liegenden Redoxpotentiale (s. Gleichung 15) ist das Redox-Verhalten und die damit verbundene Chemie des Plutoniums sehr komplex (Harper und Tinnacher 2008).



In wässrigen Lösungen können die Stufen +3 bis +6 nebeneinander vorliegen. Dies macht die Aqua-Chemie und die Aufklärung des Elements Plutonium in der Umwelt diffizil, da jeder Oxidationszustand spezielle Komplexe und Verbindungen eingehen kann. Hier sei auf die weiterführende Literatur (Carnall und Choppin 1983, Choppin und Morgenstern 2001) verwiesen. Die Oxidationsstufen +5 und +7 des Plutoniums bilden die sogenannten „yl“-Ionen mit zwei fest gebundenen, axial zueinander stehenden Sauerstoffatomen. In der vierwertigen Stufe neigt Plutonium zur Hydrolyse und zur Komplexbildung. Die Tatsache wird in der Analytik und für die technische Abtrennung ausgenutzt (Kuczewski 2004). Je nach Oxidationszustand treten charakteristische Färbungen der plutoniumhaltigen wässrigen Lösungen auf (Abbildung 7).

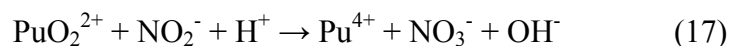
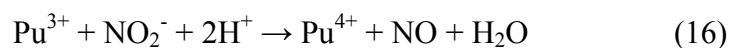


**Abbildung 7:** Farben der verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums in wässrigen Lösungen (aus Kuczewski 2004).

<sup>8</sup> Gilt in einer 1M HClO<sub>4</sub>-Lösung (Dilger und Koelzer 1989).

Die in wässrigen Lösungen dunkelblaue dreiwertige Oxidationsstufe wird durch Reduktion höherwertiger Oxidationsstufen erreicht. Dies geschieht mit Zink oder  $\text{H}_2/\text{Pt}$  sowie durch elektrochemische Vorgänge. Aufgrund des hohen Unterschieds im Redoxpotential von  $\text{Pu}^{+3} \rightarrow \text{Pu}^0$  von -2,03 V ist  $\text{Pu}^{3+}$  hinsichtlich der Überführung in die nullwertige Stufe stabil. Darüber hinaus ist die dreiwertige Stufe gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff und Wasser beständig. Vergleicht man die Redoxpotentiale, so wird schnell ersichtlich, dass es nur eines milden Oxidationsmittels bedarf, um die höherwertigen Stufen zu erreichen.

Das rot-violette  $\text{Pu}^{4+}$  ist die stabilste Oxidationsstufe in wässriger Lösung. Oberhalb  $\text{pH} \approx 2,5$ -3 kommt es allerdings sehr leicht zur Hydrolyse, falls keine starken Komplexbildner wie EDTA oder NTA anwesend sind. Bei geringer Plutoniumkonzentration entstehen in diesem pH-Bereich Kolloide, bzw. es erfolgt eine Adsorption an anderen Substanzen (z. B. Glasoberfläche, Staubteilchen etc.). Vierwertiges Plutonium kann aus einer Lösung als Peroxid  $\text{PuO}_4 \cdot \text{aq}$  sehr spezifisch von Nicht-Actinoiden durch Fällung abgetrennt werden, ferner weniger spezifisch, aber z. B. besser filtrierbar als Fluorid  $\text{PuF}_4 \cdot \text{aq}$  oder als Oxalat  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Dilger und Koelzer 1989). Darüber hinaus kann  $\text{Pu}^{4+}$  durch Reduktion mit z. B.  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NO}_2^-$  aus den höheren Stufen realisiert werden. Die Reduktionsmittel  $\text{H}_2\text{NOH}$  (Hydroxylamin) und  $\text{N}_2\text{H}_4$  (Hydrazin) eignen sich ebenfalls für die Reduktion aller höherwertigen Plutoniumverbindungen. Die Vorteile sind dabei ihr nicht-metallischer Charakter, ihre flüchtigen Reaktionsprodukte und ihre hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Natriumnitrit vermag darüber hinaus  $\text{Pu}^{3+}$  in  $\text{Pu}^{4+}$  zu oxidieren und gleichzeitig  $\text{Pu}^{6+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  zu reduzieren, wie in Gleichung 16 und 17 dargestellt (Lehto und Hou 2011). Vierwertiges Plutonium ist in 8 M Säure stabil, in niedrig konzentrierten Säuren findet hingegen eine Disproportionierung statt (Dilger und Koelzer 1989).



Das in wässriger Lösung schwach rosa gefärbte fünfwertige Plutonium ist nur in schwach saurem bis neutralem Bereich beständig.  $\text{PuO}_2^+$  ist ein sehr schwacher Komplexbildner, dessen Eigenschaften wegen seiner Instabilität noch nicht vollständig untersucht wurden.  $\text{Pu}^{5+}$ -Verbindungen disproportionieren rasch zu  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{Pu}^{6+}$ .

Die sechswertige Oxidationsstufe von Plutonium kann nur durch Oxidation aus den niederwertigeren Stufen gebildet werden. Als Oxidationsmittel in Frage kommen z.B.  $\text{O}_3$ ,

KMnO<sub>4</sub>, XeF<sub>2</sub>, AgO oder HNO<sub>3</sub>. Entsprechend kann Pu<sup>6+</sup> leicht zu den niederen Stufen reduziert werden. Hierzu reicht prinzipiell schon die Ionisierung durch eigene  $\alpha$ -Strahlung aus. Komplexbildner wie EDTA, Zitronensäure oder organische Ionenaustauscher sind ebenfalls in der Lage, Pu<sup>6+</sup> entsprechend zu reduzieren.

Die siebenwertige Stufe des Plutoniums wird durch starke Oxidantien (z.B. O<sub>3</sub>) aus der sechswertigen Stufe heraus erzeugt. Pu<sup>7+</sup> ist in saurer Lösung enorm instabil. Lediglich in stark alkalischen Lösungen lässt sich Pu<sup>7+</sup> für kurze Zeiten nachweisen, bevor es durch Wasser reduziert wird. Seine Eigenschaften sind noch wenig untersucht und sollen hier nicht weiter betrachtet werden (Dilger und Koelzer 1989, Bisinger 2009b).

### 3.2.6 Spaltbarkeit

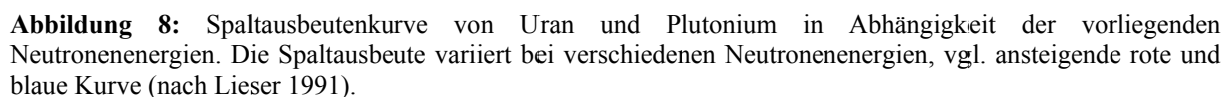
Zur Verwendung eines Elements als Material für Kernwaffen oder Reaktoren muss das Spaltnuklid kernphysikalische Eigenschaften aufweisen, die erstens eine Spaltung mit Neutronen und zweitens die Aufrechterhaltung einer Kettenreaktion erlaubt. Für Atomkerne mit einer (g,u)-Nukleonenanordnung, d.h. einer geraden Anzahl von Protonen (g) und einer ungeraden Anzahl von Neutronen (u), wie es bei <sup>239</sup>Pu (und <sup>233,235</sup>U) der Fall ist, reicht die Bindungsenergie  $\Delta E_B(x + n)$  eines zusätzlich eingebrachten Neutrons aus, um die Schwellenenergie  $\Delta E_s$  für eine Spaltung des Kerns zu überschreiten (s. Tabelle 8). Zur Spaltung von <sup>238</sup>U oder <sup>240</sup>Pu hingegen ist ein zusätzlicher kinetischer Energieeintrag nötig.

**Tabelle 8:** Relevante Spaltisotope von Uran und Plutonium (nach Lieser 1991).

Nuklid	Nukleonen-anordnung	Schwellenenergie $\Delta E_s$ [MeV]	$\Delta E_B(x + n)$ [MeV]	$\Delta E_n$	$\sigma_{(n,f)}$ [barn]
<sup>233</sup> U	g,u	6,2	6,8	thermisch	530
<sup>235</sup> U	g,u	5,7	6,5	thermisch	586
<sup>238</sup> U	g,g	6,5	4,8	$\geq 1,5$ MeV	$3 \cdot 10^{-6}$
<sup>239</sup> Pu	g,u	5,8	6,5	thermisch	752
<sup>240</sup> Pu	g,g	6,2	5,2	$\geq 1,5$ MeV	$\sim 5,9 \cdot 10^{-2}$

Nur Teilchen, die mindestens diese Schwellenenergie besitzen, können bei diesen Nukliden Kernreaktionen auslösen (Lieser 1991). Die Spaltquerschnitte  $\sigma_f$  sind für g,u- und u,g-Kerne besonders hoch. Diese physikalische Gegebenheit macht man sich in der Kernenergie und bei Kernwaffen zunutze. Die Anreicherung von Plutonium für eine Kernwaffe liegt bei 93 %

$^{239}\text{Pu}$  und  $\leq 7\%$   $^{240}\text{Pu}$ . Diese Isotope werden in Kernreaktoren bei einem sehr geringen Abbrand erbrütet, um den Anteil der störenden Isotope  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}$  weitestgehend zu minimieren. Eine längere Bestrahlung (Abbrand  $> 30 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) wie es z.B. in deutschen Kernkraftwerken der Fall ist, führt sukzessive zum Aufbau störender Isotope.  $^{239}\text{Pu}$  muss für Kernwaffen aber in möglichst reiner Form vorliegen, das bedeutet, ohne die massenreicheren Plutonium-Isotope. Der Grund hierfür liegt in der hohen Stabilität des Isotops  $^{240}\text{Pu}$  gegenüber der Spaltung. Bei der Konstruktion einer Kernwaffe ist eine möglichst hohe Sprengkraft wünschenswert. Dies wird durch eine hohe Dichte des Spaltmaterials und ein konstruktionsbedingt schnelles Anwachsen der Neutronenzahl realisiert. Bei den ersten Atombombentests ging ein hoher Anteil an spaltbarem Material verloren, ohne Spaltungen unterworfen zu sein. Dies spiegelt sich in einem hohen Anteil von  $^{239}\text{Pu}$  im  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis wider, das in der Umwelt gefunden wird, wider. Durch die Entwicklung der Wasserstoffbombe konnte mit dem  $^2\text{H}$ - $^3\text{H}$ -Gas eine zweite Fusionsstufe geschaffen werden, was eine deutliche Steigerung der Kettenreaktionsbilanz zur Folge hat. Kommt es zur Kernspaltung, so werden innerhalb von  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  s Neutronenflüsse von  $10^{23}$ - $10^{25} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  erzeugt (Bisinger 2009b). Bedingt durch die hohen Flüsse können durch schnellen, kumulativen Neutroneneinfang Transurane bis hin zur Masse  $A = 255$  generiert werden. Neben Transuranen entstehen auch Spaltprodukte, die meist wiederum radioaktiv sind. Für eine induzierte Spaltung von  $^{239}\text{Pu}$  (aber auch  $^{233,235}\text{U}$ ) findet man in Abhängigkeit der Neutronenenergie eine asymmetrische Massenverteilung um die Massen  $A = 90$  und  $A = 140$  (s. Abbildung 8). Die Verteilung der Spaltprodukte wird von stabilisierenden Schaleneffekten („magische Zahlen“) beeinflusst, wobei abgeschlossene Neutronen- und Protonenschalen bevorzugt werden. Diese stabilisierenden Effekte treten entsprechend bei den Nukleonenzahlen 2, 8, 20, 28, 50 und 82 auf. Das Schalenmodell nach Goeppert-Mayer und Jensen (Mayer und Jensen 1960) (Nobelpreis für Physik 1963) geht von einem kastenförmigen Kernpotential aus, das ähnlich wie bei Elektronenschalen sukzessive mit Nukleonen gefüllt wird. Analog zur chemischen Stabilität der Elektronenschalen zeigen Kerne mit abgeschlossenen, halbvollen oder leeren Schalen eine besonders hohe Stabilität. Entsprechend besitzen Elemente mit „magischen Protonenzahlen“ gegenüber ihren Nachbarelementen eine auffallend hohe Anzahl von stabilen Isotopen, so z.B. Sn mit 10 stabilen Isotopen. Nuklide mit einer magischen Nukleonenzahl zeichnen sich durch eine besonders große Häufigkeit innerhalb des betreffenden natürlich vorkommenden Isotopengemisches aus. Ferner weisen sie im Allgemeinen relativ lange Halbwertszeiten auf, während die darauf folgenden Kerne besonders kurze Halbwertszeiten aufweisen (Lieser



Der dominierende Anteil des heutigen globalen Eintrags an Plutonium und Cäsium in der Umwelt beruht auf den oberirdischen Kernwaffentests, dem Absturz zweier US-B52-Bomber, 1966 und 1968, sowie dem Verglühen des US-Satelliten SNAP-9A im Jahre 1964 (UNSCEAR2000). Mit Beginn des nuklearen Zeitalters Mitte der vierziger Jahre entwickelten die USA unter dem Decknamen *Manhattan*-Projekt als erste Nation die Atombombe (Trinity-Test). Kurze Zeit später zwangen die USA im zweiten Weltkrieg durch den Abwurf zweier Atombomben über Hiroshima und Nagasaki Japan zur bedingungslosen Kapitulation. Dies



waren die bisher einzigen Atombomben, die gezielt gegen eine Zivilbevölkerung eingesetzt wurden. Rasch folgten weitere oberirdische Kernwaffentests. Die Hauptakteure dieser Testserie waren die damaligen Großmächte USA, Großbritannien, Frankreich und Russland. Zum Schutz der Bevölkerung vor weiteren Strahlenexpositionen, und um das Fallout-Inventar nicht weiter anzuheben und das Wettrüsten einzudämmen, unterzeichneten die USA, die Sowjetunion und Großbritannien 1963 einen Vertrag über ein Verbot von Kernwaffentests in der Atmosphäre, im Weltraum und unter Wasser (NTBT = *Nuclear Test Ban Treaty*). Später unterzeichneten auch Indien, Israel und Pakistan den Vertrag. Lediglich die Volksrepublik China und Frankreich testeten vereinzelt noch bis 1980 weitere Atombomben überirdisch. Die Folge des Kernwaffensperrvertrags war die Durchführung von unterirdischen Tests. Die Länder China und Frankreich testeten bis 1996 ihre Kernwaffen. Indien und Pakistan führten noch im Jahre 1998 atomare Detonationstests durch. Den letzten weltweit beobachteten Kernwaffentest führte Nordkorea 2013 durch (a. Tabelle 9).

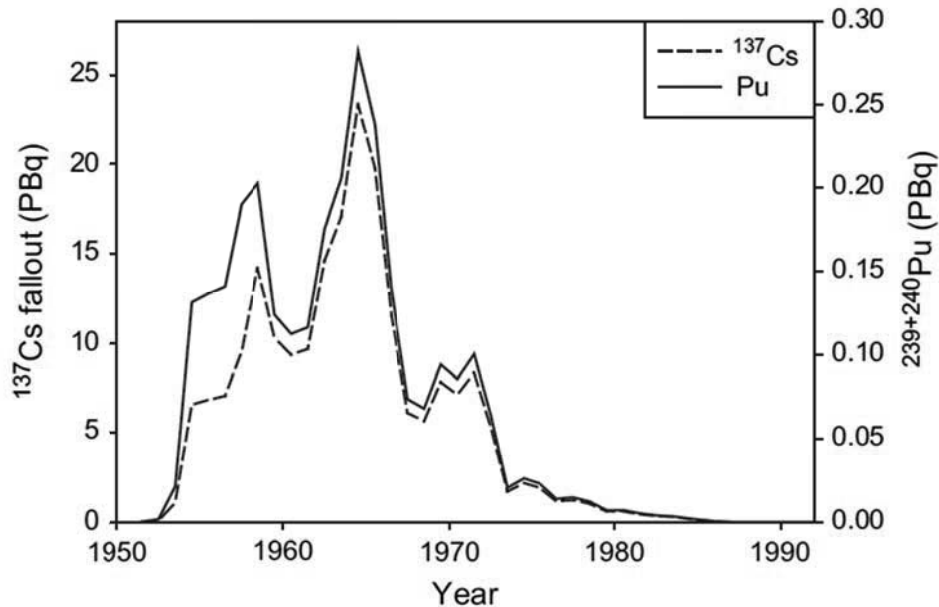
Ein im Jahre 1996 vorgelegter Vertrag zum Verbot von auch unterirdischen Tests wurde nicht von allen Ländern ratifiziert und ist somit bis heute nicht in Kraft getreten (UNSCEAR 2002). Insgesamt wurden 2055 Kernwaffentests durchgeführt, wovon 541 oberirdisch gezündet wurden, vom ersten Test in der Wüste von New Mexico (USA) im Jahre 1945 bis zum momentan letzten oberirdischen Test 1980 in China, Lop Nor.

**Tabelle 9:** Liste aller weltweit durchgeführten Kernwaffentest (CTBTO 14.02.2013).

Länder	Anzahl der Kernwaffentests	Zeitraum
USA	1.032	1945 – 1992
Russland	715	1949 – 1990
Frankreich	210	1960 – 1996
Großbritannien	45	1952 – 1991
Volksrepublik China	45	1964 – 1996
Indien	3	1974 – 1998
Pakistan	2	1998
Nordkorea	3	2006 – 2013
Weltweit	2.055	1945 – 2013

Die dabei freigesetzte Menge an Fallout-Plutonium wird auf rund 4,2 t Plutonium geschätzt. Von dieser freigesetzten Menge wurden schätzungsweise 2,8 t global verteilt und ausgetragen, 1,4 t deponierten sich lokal (Lieser 1995). Die Deposition von Fallout-Nukliden aus der Atmosphäre kann als trockene oder nasse Deposition erfolgen. Man bezeichnet den Prozess, bei dem ein Aerosolpartikel mit einer Oberfläche in Kontakt kommt und dort verbleibt, als

trockene Deposition. Bei der nassen Deposition treten Wechselwirkungen zwischen gasförmigen Molekülen oder Aerosolpartikeln und Wassertröpfchen auf. Während die trockene Deposition kontinuierlich erfolgt, tritt die nasse Deposition durch Regenfälle oder andere auftretende Niederschlagsarten auf (Bisinger 2009b). In Abbildung 9 ist der abgeschätzte globale Eintrag von Pu und  $^{137}\text{Cs}$  von 1950 bis 1990 dargestellt (Koide 1982).



**Abbildung 9:** Globaler Fallout-Eintrag von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$  in der südlichen Hemisphäre (aus Hancock et al. 2011).

Die durch die Kernwaffentests global freigesetzten Aktivitätsmengen an Plutonium und einiger Spaltprodukte wie  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  und  $^{90}\text{Sr}$  sind in Tabelle 10 zusammengefasst (UNSCEAR 2000b). Aufgrund der langen Halbwertszeiten sind noch heute viele Spaltprodukte auffindbar.

**Tabelle 10:** Globaler Fallout-Eintrag ausgewählter Nuklide (nach UNSCEAR 2000a).

Isotop	globaler Eintrag [PBq]	$T_{1/2}$ [a]
$^{240}\text{Pu}$	4,35	6 563
$^{239}\text{Pu}$	6,52	24 110
$^{137}\text{Cs}$	948	30.07
$^{125}\text{Sb}$	741	2,76
$^{90}\text{Sr}$	622	28.78 a

Bedingt durch die Orte und Häufigkeiten der Kernwaffentests findet man heute eine globale Verteilung des Fallout-Inventars von ca. 3:1 zwischen der Nord- und Südhalbkugel (Hardy

1973). Die meisten Testgebiete lagen zwischen 30° nördlicher und 30° südlicher Breite. Ungeachtet der Atombomben-Testgebiete erreicht die Tropopause in diesen Breiten ihre maximale Höhe. Atombomben, die eine hinreichend große Sprengkraft besaßen, konnten Partikel über die Tropopause hinweg in die Stratosphäre befördern, von wo sie in die mittleren Breiten ausgetragen wurden, da dort der Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre am größten ist. Hier sei auf die weiterführende Literatur von (E. P. Hardy 1973, Choppin und Morgenstern 2001) verwiesen. Dies führte zu einem maximalen Eintrag bei 40°-50° nördlicher und 20-40° südlicher Breite. Im Laufe der Zeit hat sich sämtliches Fallout-Plutonium auf der Erdoberfläche abgesetzt. Da etwa 70 % der Erboberfläche aus Wasser besteht, ist der Großteil des Fallout-Inventars ins Meer eingetragen worden. Insgesamt wurden 10 % des Fallout-Plutoniums jeweils in einem Band derselben geographischen Breite wie die Testgebiete deponiert, 12 % als lokaler Fallout in unmittelbarer Nähe der Bombentests und 78 % wurden in den jeweiligen Hemisphären verteilt und ausgetragen (Watters 1980, Bisinger 2009b). Aus Tabelle 11 sind die Einträge aus verschiedenen Quellen (Kernwaffen, Satellit) zu entnehmen, welche in den nördlichen und südlichen Hemisphären eingetragen worden sind.

Aufgrund der inhomogenen Depositionsverteilung des globalen Fallout-Plutoniums ergeben sich für unterschiedliche Breitengrade verschiedene durchschnittliche Aktivitäten in Böden.

**Tabelle 11:** Globaler Eintrag von Plutonium aus verschiedenen Quellen in nördlicher und südlicher Hemisphäre (Hardy et al. 1972, Hardy 1973).

	Fallout-Plutonium-Aktivität [TBq]		
	<sup>239+240</sup> Pu	<sup>238</sup> Pu (Kernwaffen)	<sup>238</sup> Pu (SNAP-9A)
nörtl. Hemisphäre	947 ± 122	226 ± 30	115 ± 30
südl. Hemisphäre	255 ± 518	59 ± 11	400 ± 78
globaler Eintrag	1203 ± 133	285 ± 33	514 ± 81

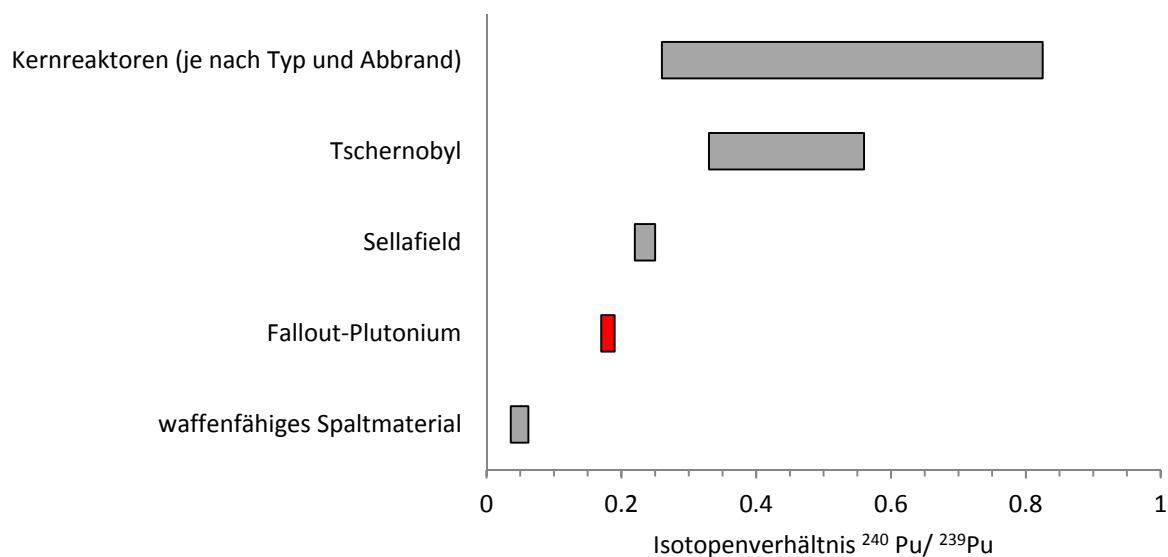
Angeregt durch die früheren Studien (Hardy 1973, Krey 1976) wurden weltweit Bodenproben aus ungestörten Regionen entnommen und deren Plutoniumaktivität untersucht. Die Probenentnahme erfolgte mit einem 8,9 cm Bohrkern mit einer Bodentiefe von 30 cm. In Abhängigkeit von der geographischen Breite wurden die in Tabelle 12 aufgelisteten Aktivitäten gefunden (Kelley et al. 1999). Der natürliche Anteil an <sup>239+240</sup>Pu gegenüber den anthropogenen Einträgen kann dabei vernachlässigt werden, wie in Kapitel 3.2.2 aufgeführt wurde.

**Tabelle 12:** Eintrag des Fallout-Plutoniums in Abhängigkeit von Breitengradabschnitten (nach Hardy 1973).

Breitengradband	<sup>239+240</sup> Pu [mBq·cm <sup>-2</sup> ] in 0-30cm Böden	
	nördl. Hemisphäre	südl. Hemisphäre
90-80°	0,37 ± 0,15	0,037 ± 0,015
80-70°	1,33 ± 0,19	0,111 ± 0,037
70-60°	5,92 ± 3,70	0,37 ± 0,15
60-50°	4,81 ± 0,74	0,74 ± 0,33
50-40°	8,14 ± 1,85	1,29 ± 0,77
40-30°	6,66 ± 2,22	1,48 ± 0,44
30-20°	3,55 ± 0,26	1,44 ± 0,59
20-10°	0,88 ± 0,37	0,66 ± 0,18
10-0°	0,48 ± 0,22	1,11 ± 0,74

Bei der Spaltung von <sup>239</sup>Pu, sei es im Reaktor oder während der Detonation, kommt es zu hohen Neutronenflüssen. Durch eine (n,γ)-Reaktion können <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu und sogar <sup>242</sup>Pu sukzessive aufgebaut werden. <sup>244</sup>Pu hingegen wird nicht in Kernreaktoren gebildet, da <sup>243</sup>Pu (T<sub>1/2</sub> = 4,956 h) zu <sup>243</sup>Am zerfällt, bevor ein weiteres Neutron eingefangen wird. In Kernexplosionen kann hingegen <sup>244</sup>Pu durch den r-Prozess sehr wohl erzeugt werden (Hoffman et al. 1971, Winkler et al. 2004).

Anhand des vorliegenden <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu-Isotopenverhältnisses können Aussagen über die Herkunft bzw. die Quellen getroffen werden. Je nach Produktionsart treten unterschiedliche Isotopenverhältnisse auf, die zweifelsfrei ihrer Quelle zuzuordnen sind. Die Quellen der Plutoniumemitter sind mannigfaltig. Als Hauptemitter sind oberirdische Kernwaffentests, Reaktorunfälle, Flugzeug- und Satellitenabstürze (Palomares, SNAP-9A), Einleitung von radioaktivem Abwasser in Flüsse oder Ozeane (z.B. La Hague, Sellafield, Majak usw.) zu sehen (Kelley et al. 1999, UNSCEAR 2000a, Bisinger 2009b, Baskaran 2010). Der quantitativ größte Eintrag ist jedoch eindeutig den Kernwaffentests zuzuschreiben (UNSCEAR 2000b). In Abbildung 10 sind die <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu-Isotopenverhältnisse für verschiedene Quellen dargestellt. Im Falle von Fallout-Plutonium liegt ein globales mittleres Verhältnis von ca. 0,18 vor (Hardy 1973, Krey 1976, Kelley et al. 1999).



**Abbildung 10:**  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit der Quelle (nach Bisinger 2009).

In Tabelle 13 sind die in den Arbeiten von (Krey 1976, Kelley et al. 1999) gefundenen Plutoniumisotopen-Verhältnisse aufgelistet, sortiert nach Breitengradabschnitten. Ausgehend von diesen, aber auch anderen Verhältnissen wie  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  oder  $^{137}\text{Cs}/^{238+290+240}\text{Pu}$ , kann Plutonium zweifelsfrei als Fallout-Nuklid identifiziert werden. Dies ist hilfreich, um zwischen anderen Quellen/Emittern (z.B. Reaktorunfälle etc.) zu unterscheiden und Störungen durch Fremdquellen auszuschließen.

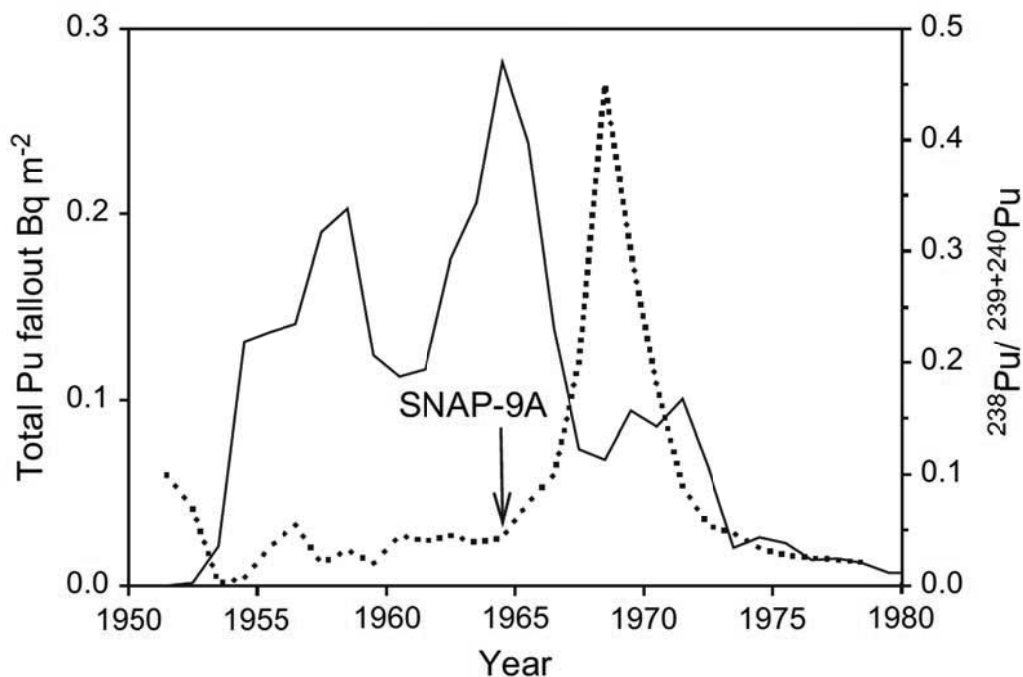
**Tabelle 13:**  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse (nach Kelley et al. 1999).

Hemisphäre	Breitengrad	$^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$
nördliche	71-30°	$0,180 \pm 0,014$
	30-0°	$0,178 \pm 0,019$
südliche	0-30°	$0,173 \pm 0,027$
	30-53°	$0,185 \pm 0,047$

Der quantitativ größte Eintrag von Plutonium in die Umwelt durch oberirdische Kernwaffentests ist im Wesentlichen seit 1963 (NTBT) beendet. Zwar wurden bis 2013 noch vereinzelt Atombomben gezündet, dies geschah jedoch meist unterirdisch und stellt somit keinen weiteren Eintrag in die Umwelt dar. Die Unsicherheit hinsichtlich der zeitlichen Deposition nach dem letzten Test und den vereinzelt Folgetests in den Jahren danach minimiert sich mit fortschreitender Zeit hinsichtlich der insgesamt ausgetragenen Menge an Plutonium.

### 3.2.8 $^{238}\text{Pu}$ -Eintrag in der Umwelt

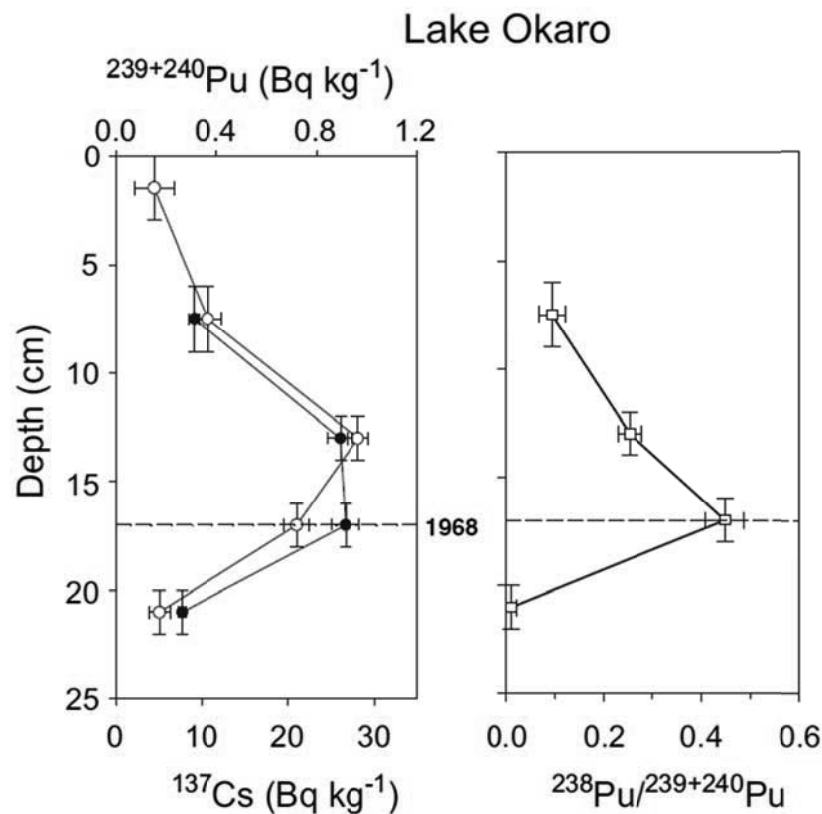
$^{238}\text{Pu}$  unterscheidet sich gegenüber den massenreicheren Isotopen des Metalls dahingehend, dass die Quelle für den Eintrag in die Umwelt im Wesentlichen einem einzelnen Ereignis zugesprochen werden kann. Im Frühjahr 1964 wurde von der US Air Force Base Vandenburg ein Navigations-Satellit (SNAP-9A) abgeschossen. Dieser enthielt eine  $^{238}\text{Pu}$ -Isotopen-batterie. Das Raketenabwurfsystem versagte, so dass der Satellit mit 1 kg des  $^{238}\text{Pu}$ -Metalls (ca. 630 TBq) beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre über dem Pazifik in 50 km Höhe verglühte. Etwa 80 % des  $^{238}\text{Pu}$ -Fallouts in der südlichen Hemisphäre wurden durch den SNAP-Satelliten eingetragen (Bisinger 2009b, Hancock et al. 2011). Dieser Eintrag von  $^{238}\text{Pu}$  in die Umwelt verdreifachte den globalen Eintrag des Isotops. Die quantitativ größte Deposition geschah zwischen  $20^\circ$ - $60^\circ$  südlicher Breite (Hardy 1973). Den daraus resultierenden Effekt hinsichtlich der Plutonium-Verhältnisse zeigt Abbildung 11. Die  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnisse basieren auf antarktischen Eiskernbohrungen (Koide 1979, Koide 1982) und sind auf das Jahr 2006 zeitkorrigiert (Hancock et al. 2011). Der zeitlich verzögerte Eintrag (Peak im Jahre 1968) basiert auf der langen Verweildauer des Nuklids von 3-4 a (Smith 1987). Die in der Abbildung 11 gezeigten Verhältnisse sind keine absoluten Werte, sie sind vielmehr abgeschätzt und sollen lediglich zur Veranschaulichung dienen.



**Abbildung 11:** Plutonium-Eintrag in der südlichen Hemisphäre durch Fallout-Plutonium (schwarze Linie) und durch SNAP-9A (gestrichelte Linie). Die Deposition von  $^{238}\text{Pu}$  erfolgte in großer Höhe. Erst nach 3-4 a deponierte das Metall auf der Erdoberfläche (aus Hancock et al. 2011, Koide 1979).

Die Verteilung von  $^{238}\text{Pu}$  auf der Erdoberfläche ist komplexer als die des  $^{239+240}\text{Pu}$ -Eintrags, da hier im Wesentlichen nur eine Quelle (SNAP-9A) verantwortlich war und die Verteilung stärker Breitengradabhängig ist (Hardy et al. 1972).

$^{238}\text{Pu}$  wird in Kombination mit  $^{239+240}\text{Pu}$  als Chronometer in den Sedimentwissenschaften verwendet (Everett 2009, Tims et al. 2010, Hancock et al. 2011). Gegenüber dem unregelmäßigen Eintrag von Plutonium, das über fast zwei Jahrzehnte in die Umwelt emittiert und eingetragen wurde, stellt der quantitativ größte Eintrag von  $^{238}\text{Pu}$  einen zeitlich datierbaren Eintrag ( $1968 \pm 1$  a) (Hancock et al. 2011) in den  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnissen in den Sedimenten dar. Damit lassen sich Sedimentschichten zeitlich kalibrieren (s. Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Tiefenprofil einer Sedimentprobe aus dem Lake Okaro (Neuseeland). Aufgetragen sind  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  als Funktion der Tiefe. Der  $^{238}\text{Pu}$ -Peak korreliert mit dem SNAP-9A Satellitenabsturz 1964 (aus Hancock et al. 2011).

### 3.3 $^{137}\text{Cs}$ in der Umwelt

Das Radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  ist ein künstliches, radioaktives Alkalimetall, das wie bereits erläutert als Spaltprodukt aus Kernreaktionen hervorgeht. In der Umwelt ist neben  $^{137}\text{Cs}$  auch weiterhin das aus der Kernspaltung gebildete  $^{90}\text{Sr}$  zu finden. Beide Isotope stammen hauptsächlich aus den oberirdischen Kernwaffentests Mitte der 50er und 60er Jahre des 20. Jahrhunderts und zum Teil aus Reaktorunfällen wie u.a. Tschernobyl. Im Gegensatz zu dem kernwaffenproduzierten Cäsium deponierte das Reaktor-Cäsium nicht global, jedoch überregional (UNSCEAR 2000a). Somit kommt es hinsichtlich der Depositionsmenge je nach Region zu deutlichen Inhomogenitäten. Dies macht die Verwendung von  $^{137}\text{Cs}$  als Umwelttracer z.B. in Teilen Europas schwierig, da keine homogene Aktivitätsverteilung vorliegt, der zeitliche Eintrag variiert und die Quellen unterschiedlich sind.

Die kumulierte Aktivitätsmenge an deponiertem  $^{137}\text{Cs}$  beläuft sich global auf ca. 948 PBq (UNSCEAR 2000a). Wie auch schon bei Plutonium zu sehen war, verteilt sich die Menge an Fallout-Cäsium in den Hemisphären ungleich. Dies macht die Messung von Cäsium auf der Südhalbkugel zusehends schwieriger, da die Depositionsmenge deutlich geringer ist als auf der Nordhalbkugel. Auf der Nordhalbkugel hingegen beeinflussen z.B. die Reaktorunfälle den Eintrag. Zwar ist  $^{137}\text{Cs}$  heute mittels  $\gamma$ -Spektrometrie gut messbar (662 keV  $\gamma$ -Linie des  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ,  $T_{1/2} = 2,55 \text{ min}$ ), jedoch nimmt mit der Zeit die Messbarkeit dieses Radionuklids bedingt durch seine Halbwertszeit von 30,17 a schnell ab. Seit dem Kernwaffensperrvertrag (NTBT) 1963 sind heute schon ca. zwei, seit Tschernobyl eine Halbwertszeit verstrichen. Dies bedeutet, dass in den meisten Regionen der Welt bereits  $\geq 60 \%$  des  $^{137}\text{Cs}$ -Inventars zerfallen ist. Dadurch bedingt verringert sich die Sensitivität der Analytik gegenüber dem Nuklid und immer längere Messzeiten werden notwendig. Dennoch ist  $^{137}\text{Cs}$  heute das mit Abstand meist verwendete Radionuklid zur Bestimmung von Erosionsraten und Beobachtung von Bodenbewegungen in den Bodenwissenschaften (Ritchie et al. 1974). Die besondere Eignung von  $^{137}\text{Cs}$  als Umwelttracer ist der Fähigkeit zugeschrieben, sich stark an Bodenpartikel zu binden (Brisbin et al. 1974). Beim Erreichen der Erdoberfläche absorbieren positiv geladene Fallout- $^{137}\text{Cs}^+$ -Partikel leicht an den Kationenaustauscherstellen in Böden und verweilen fest an diesem Ort (Cremers 1988). Darüber hinaus ist die  $^{137}\text{Cs}$ -Messung zerstörungsfrei und es bedarf daher keiner chemischen Aufarbeitung. Die Detektion ist einfach und kostengünstig.



### 3.4 $^{137}\text{Cs}$ versus $^{239+240}\text{Pu}$ als Umwelttracer

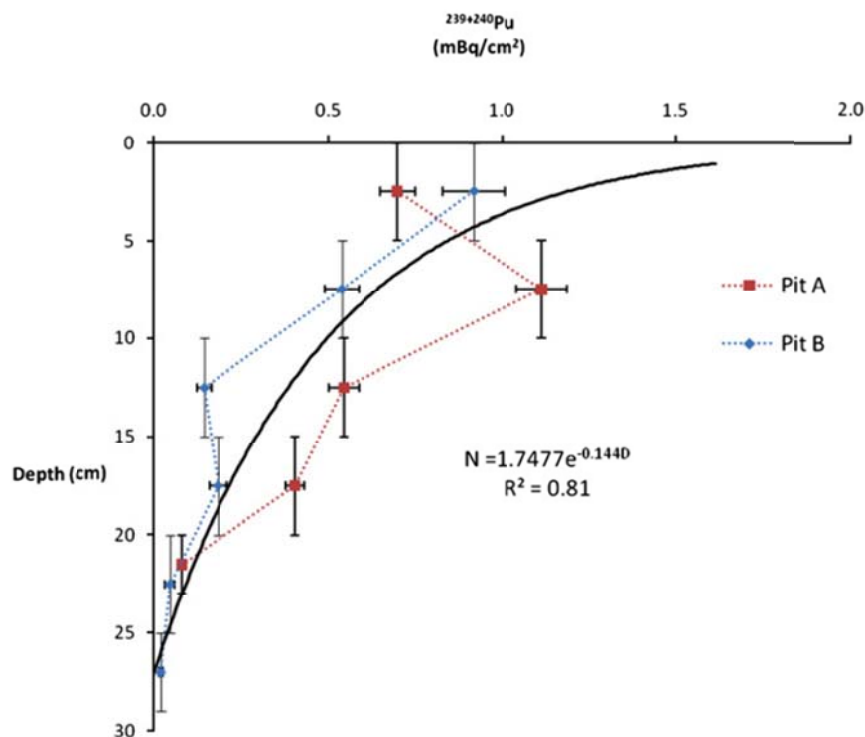
Die Fallout-Plutoniumisotope  $^{239,240}\text{Pu}$  in der Umwelt sind eine Mischung aus nicht gespaltenem waffenfähigem Plutonium und durch Neutroneneinfang ( $^{238}\text{U}$ ) produziertem Plutonium. Wie  $^{137}\text{Cs}$  auch, ist Plutonium rund um den Globus ausgetragen worden und somit sind beide Nuklide vielerorts nebeneinander nachweisbar. Plutonium haftet überwiegend an Oberflächenpartikeln. Zusätzlich besteht eine begrenzte Aufnahme und Akkumulation durch die Botanik, wobei eine Plutonium-Reduzierung durch Aufnahme in die Pflanzen vernachlässigt werden kann (Harper und Tinnacher 2008). Die Untersuchung von Plutonium hinsichtlich der Reaktivität an Oberflächenmaterial (hauptsächlich Böden) zeigte, dass eine noch höhere Bindungsaffinität im Vergleich zu Cäsium mit dem Boden besteht (Hanson 1975, Hakonson et al. 1981, Coughtrey und Thorne 1983, BMU 2004). In Bezug auf diese Arbeit ist dieser Aspekt dienlich, denn ein etwaiges Auswaschen der Plutoniumfraktion in tiefere Bodenschichten würde zur Folge haben, dass eine Langzeitstudie (Erosionsbetrachtung) nicht realisierbar wäre, da signifikante Konzentrationsgehalte ausgespült und der Effekt der Bodenerosion durch z.B. Wind oder Wasser damit nicht mehr nachweisbar wäre. Durch die hohe effektive Bindung an Bodenpartikel ist sichergestellt, dass eine Verringerung der Pu-Aktivität nur durch Abtragung bzw. Erosion von Oberflächenmaterial (Oberboden) stattfindet und keine vertikale Verdünnung im Boden vorherrscht. Dies wird in dieser Arbeit ebenfalls gezeigt. Einige Proben aus dem Unterboden (20-40 cm) werden parallel hinsichtlich ihres Plutoniumgehaltes untersucht, um eben diese genannte Verlagerung in tiefere Schichten auszuschließen.

Für Plutonium als künftigen Umwelttracer spricht die Tatsache, dass gemessen an der Teilchenzahl, sechs Mal mehr  $^{239,240}\text{Pu}$ -Atome eingetragen wurden als  $^{137}\text{Cs}$  (UNSCEAR 2000a). Wie schon erwähnt, sind aufgrund der gegebenen Halbwertszeiten heute mancherorts bereits  $\geq 60\%$  des  $^{137}\text{Cs}$  (30,17 a) im Boden zerfallen. Im Vergleich dazu sind gerade einmal ca. 0,3-1 % von  $^{239}\text{Pu}$  (24.110 a) bzw.  $^{240}\text{Pu}$  (6563 a) zerfallen. Mit Blick auf die ausgetragenen Aktivitätsmengen übersteigt  $^{137}\text{Cs}$  (948 PBq) das  $^{239+240}\text{Pu}$  (ca. 11 PBq) jedoch um etwa  $\sim 10^2$  (UNSCEAR 2000a). Aufgrund dessen lassen sich  $^{137}\text{Cs}$ -Konzentrationen in Umweltproben heute noch gut nachweisen.  $^{239, 240}\text{Pu}$  emittieren keine  $\gamma$ -Linien, so dass der radioaktive Zerfall mittels  $\alpha$ -Spektrometrie oder Massenspektrometrie detektiert werden muss. Die  $\alpha$ -Spektrometrie zieht eine aufwendige Probenpräparation nach sich, sowie aufgrund der niedrigen Konzentrationen in Böden und den langen Halbwertszeiten, sehr lange Messzeiten. Die AMS ist hier dienlicher. Sie misst im Gegensatz zur  $\alpha$ -Spektrometrie keine

Aktivität, sondern Atomzahlen. Der Nachweis von Plutonium im Ultraspurenbereich mittels AMS erfordert allerdings ebenfalls einen hohen Laboraufwand, exakte radiochemische Kenntnisse sowie penible Sauberkeit und Akkurateesse während der Aufarbeitung. Die Technik zur Isolierung des Elements mittels Säulenchemie ist hinreichend bekannt und wird heute in vielen Labors angewendet (Priest et al. 1999, Everett et al. 2008, Tims et al. 2010).

### 3.5 Verteilung von Fallout-Plutonium und Cäsium in Böden

Eine Untersuchung von (Hoo et al. 2011) zeigt die Fallout-Plutonium-Verteilung in oberflächennahen Böden (Korngröße < 3 mm). Die Ergebnisse der Untersuchung brachten einen Konzentrationsgradienten (exp. Funktion) in Abhängigkeit der Bodentiefe zu Tage (s. Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Vertikale Verteilung von Fallout-Plutonium im Oberboden. Die Bohrkernmessungen (Pit A und B) sind einem Wasserreservoirgebiet in Australien (Australian Capital Territory) entnommen (aus Hoo et al. 2011).

Etwa 70-80 % des deponierten Fallout-Inventars sind scheinbar in den oberen 10 cm des Bodens wieder zu finden, wovon 30-50 % in den oberen 5 cm eingelagert sind. Die Abwanderung von Plutonium in tiefere Schichten ist der biogenen Durchmischung durch

Kleinstorganismen und Umwälzung durch anthropogene Einflüsse wie Pflügen o.ä. geschuldet. Die Plutoniumaktivitäten des eingetragenen Inventars sind in den Tiefen  $> 20$  cm ca.  $< 10$  %. Die in dieser Arbeit untersuchten Bodentiefen von 0-20 cm decken demnach  $> 90$  % des Fallout-Inventars im Boden ab. Um eine Abwanderung des Fallout-Inventars in tiefere Schichten des Bodens, hier durch Pflügen, auszuschließen, werden in dieser Arbeit auch die Bodentiefen von 20-40 cm untersucht. In ihnen sollten sich höchstens  $1/10$  des Gesamteintrags finden lassen. Da die Quelle und das Umweltverhalten von Plutonium und Cäsium dieselben sind bzw. sich ähnlich verhalten, sollte sich das Ergebnis der Untersuchung von Hoo et al. (2011) hinsichtlich der vertikalen Verteilung auch auf das Fallout-Nuklid  $^{137}\text{Cs}$  übertragen lassen.

#### 4. Messmethoden

Zur Bestimmung aller relevanten  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse benötigt man neben der  $\alpha$ -Spektrometrie zusätzlich die Beschleuniger-Massenspektrometrie. Die Kombination beider Methoden ist in der Lage,  $^{238}\text{Pu}$  neben  $^{239+240}\text{Pu}$  aufzulösen, denn ein  $\alpha$ -Spektrometer alleine vermag die beiden Isotope  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  nicht aufzulösen. Mittels der AMS können die Isotopenverhältnisse  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  jedoch problemfrei detektiert werden, da die Atome und nicht die Aktivität gemessen werden (s. Tabelle 14). Die  $\alpha$ -Spektrometrie kann hingegen  $^{238}\text{Pu}$  gut neben  $^{239+240}\text{Pu}$  auflösen, was bei der AMS nicht möglich ist, da das ubiquitär vorkommende  $^{238}\text{U}$  hohe Isobaren-Interferenzen verursacht. Die  $\gamma$ -Spektrometrie löst die einzelnen Plutonium-Isotope nur unzureichend auf, da die niedrigen Pu-Konzentrationen, wie sie üblicherweise in Böden vorliegen, in Verbindung mit anderen störenden Nukliden, die im selben Energiebereich emittieren, Interferenzen im Spektrum hervorrufen und somit keine eindeutige Zuordnung zulassen.

**Tabelle 14:** Bestimmung unterschiedlicher Plutonium-Verhältnisse und Isotope in Umweltproben mit  $\alpha$ -Spektrometrie und AMS.

	$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239+240}\text{Pu}}$	$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$	$^{239}\text{Pu conc.}$	$^{137}\text{Cs}$
$\alpha$ -Spektrometrie	ja	nein	nein	nein
AMS	nein	ja	ja	nein

Zur Untersuchung von  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$  in Umweltproben hat man sich zu Anfang der chemischen Isolierung von Plutonium mit anschließender  $\alpha$ -Spektrometrie bedient. Der Nachweis solcher anthropogenen Actinoide gestaltet sich jedoch in manchen Bereichen als schwierig, da die Konzentrationen sehr gering und die Halbwertszeiten groß sind. Die  $\alpha$ -Spektrometrie versagt bei der Auflösung des Multipletts von  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$ , da ihre Zerfallsenergien mit 11 keV Differenz zu dicht beieinander liegen, um von einem konventionellem  $\alpha$ -Detektor aufgelöst zu werden. Die Auflösung beträgt je nach Detektortyp 25-40 keV. Das Verhältnis dieser beiden Pu-Isotope ist jedoch maßgeblich und charakteristisch für die Bestimmung der Quelle. Andererseits besticht die AMS vor allem durch die Möglichkeit der Messung von Plutonium-Isotopenverhältnissen, der Bestimmung von  $^{239, 240, 241, 242, 244}\text{Pu}$ , den kurzen Messzeiten ( $< 1$  h) sowie der geringen Nachweisgrenze.

#### **4.1 Bestimmung von $^{239, 240, 242}\text{Pu}$ mittels AMS**

Die quantitative Bestimmung radioaktiver Nuklide erfolgt üblicherweise anhand der Detektion der emittierten Strahlung. Liegen nur äußerst wenige oder sehr langlebige Radionuklide in einer Probe vor, kann diese Technik versagen oder wie bei der  $^{26}\text{Al}$ -Bestimmung mittels  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzspektrometrie nur unter erheblichem zeitlichem Aufwand realisiert werden. Nuklidbestimmungen per Zerfallszählung sind darüber hinaus stark von der Existenz günstig zu detektierender Strahlung abhängig. Die Messung reiner  $\beta^-$ -Strahler wie  $^{10}\text{Be}$  ist deshalb schon prinzipiell schwer durchzuführen. Der Ansatz der Massenspektrometrie (MS) ist hiervon grundlegend verschieden, da nicht Zerfallsprozesse, sondern die Anzahl der vorhandenen Isotope bzw. Isotopenverhältnisse selbst gemessen werden. Die konventionelle MS ist eine Standardmethode der analytischen Chemie und wird für die unterschiedlichsten organischen und anorganischen Untersuchungen eingesetzt. Der wesentliche Unterschied zwischen der konventionellen Massenspektrometrie und der Beschleuniger-Massenspektrometrie ist die Reduzierung des Moleküluntergrunds durch den Tandembeschleuniger bzw. die Stripper-Einheit (Terminal). Dadurch erreicht die AMS eine wesentlich geringere Nachweisgrenze gegenüber der MS.

Die Beschleuniger-Massenspektrometrie ist eine ultrasensitive Analysemethode, deren Prinzip stark demjenigen der MS ähnelt, nur dass zusätzlich ein Teilchenbeschleuniger eingesetzt wird. Die Grundidee der AMS geht auf die Experimente mit Linearbeschleunigern

aus dem Jahre 1939 zurück (Alvarez 1939). Erst mit der Verfügbarkeit moderner Tandembeschleuniger in den 70er Jahren wurde diese analytische Methode etabliert. Heute werden eine Vielzahl von langlebigen Radionukliden mittels AMS gemessen. Zu den Bedeutsamsten gehören  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{I}$  und  $^{239,240,242,244}\text{Pu}$ . Zur Technik der AMS selbst und für einen Überblick über moderne Anwendungsbeispiele sei auf Literatur verwiesen (Yiou und Raisbeck 1990, Synal et al. 1992, Finkel 1993, Fifield et al. 1994, Jull et al. 1996, Kubik 1996, Fifield et al. 1997, Baltensperger 1999, Fifield 2000).

Die Vorteile der AMS liegen in der sehr großen Empfindlichkeit und den daraus resultierenden extrem geringen Nachweisgrenzen der Messung kleiner Probenmengen (100 µg-mg), der vergleichsweise niedrigen Messzeit und der hocheffektiven Isobarenunterdrückung. Als nachteilig sind vor allem die teils erhebliche Laborarbeit zur Herstellung geeigneter Messpräparate und der große apparative sowie finanzielle Aufwand dieser Methode anzusehen. Darüber hinaus ist dieses Messverfahren nicht zerstörungsfrei wie etwa die  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma\gamma$ -Spektrometrie. Im Gegensatz zur konventionellen Massenspektrometrie können mit der AMS darüber hinaus keine Absolutmessungen durchgeführt werden und die Messwerte müssen anhand von Standards mit bekannten Isotopenverhältnissen normiert werden. Dafür erreicht die Beschleuniger-Massenspektrometrie aktuell die höchste Unterdrückung von Isobarenkontaminationen. Diese Vorteile bestehen gegenüber anderen analytischen Verfahren.

Nachfolgend wird die AMS-Anlage der CologneAMS (s. Abbildung 14) vorgestellt und die wesentlichen Maschinenkomponenten anhand der Pu-Messung erläutert (s. Abbildung 15). Das zu untersuchende Element Plutonium liegt nach dem radiochemischen Trennungsgang als  $\text{PuO}_2$  in einer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Matrix vor. Dieser Rückstand wird im Verhältnis 1:4 mit Nb- (Ag-, Al-) Pulver vermischt, anschließend in einen Aluminium-Targethalter gepresst und danach in die evakuierte Cäsium-Sputter-Ionen-Quelle platziert.



**Abbildung 14:** Panoramaaufnahme der 6 MV CologneAMS. Rechts:  $\text{Cs}^+$ -Sputterquelle; Mitte: Tandemtank/Beschleuniger; Links: Detektoreinheiten.

Die Zugabe von Niob erhöht die thermische und elektrische Leitfähigkeit der Probe und verbessert letztlich die Ionenausbeute des Targets in der Cs-Quelle. Die Proben werden zusammen mit den Blanks und den AMS-Standards mit bekannten  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnissen nacheinander in die Sputterposition gefahren und mit  $\text{Cs}^+$ -Ionen beschossen. Hierbei entstehen einfach negativ geladene  $\text{PuO}^-$ -Ionen, die mit einer Zugspannung von 35 kV aus der Quelle extrahiert und Richtung Massenseparator hin beschleunigt werden. Die fokussierten Ionen werden in das erste Massenspektrometer (Magnet) geleitet und dort entsprechend ihrem Masse- zu Ladung-Verhältnis ( $m \cdot q^{-1}$ ) selektiert. Nach dem Durchlaufen des Massenseparators sind im Ionenstrahl noch hauptsächlich Moleküle derselben Masse zugegen, z.B.  $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$ ,  $^{238}\text{U}^{16}\text{OH}$ ,  $^{242}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$  und  $^{121}\text{Sb}_2^{16}\text{O}^-$ .

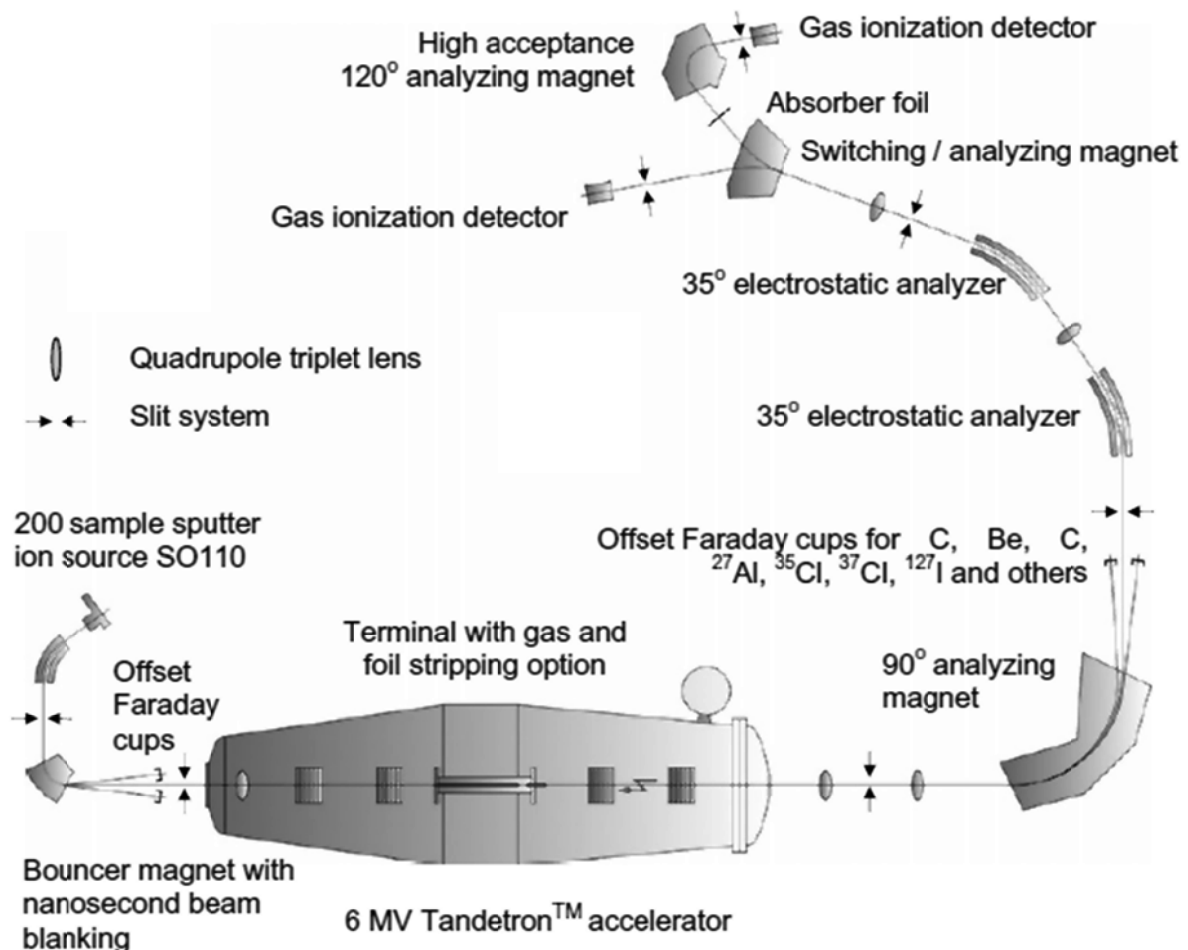


Abbildung 15: Schema des 6 MV Cologne-Beschleuniger-Massenspektrometers (aus Klein et al. 2011).

Die verschiedenen Molekülanionen werden nun in den Tandembeschleuniger (s. Abbildung 16) eingespeist und mit einer Spannung von ca. 2,9 MV auf einen Ar-Gas-Stripper hin beschleunigt.



**Abbildung 16:** Tandem-Beschleunigertank der 6 MV CologneAMS Anlage.

Der Stripper hat die Funktion, den beschleunigten Anionen über Stoßprozesse Valenzelektronen zu entreißen. Folglich entstehen mehrfach positiv geladene Molekülionen, die aufgrund ihrer hohen Ladung eine Aufspaltung in einzelne Kationen ( $\text{Pu}^{n+}$ ) erfahren. Dieser Prozess wird als Coulombexplosion bezeichnet. Die Kationen werden nach dem Strippingprozess zum Beschleunigerende hin auf Nullpotential erneut beschleunigt und auf einen Magneten hingeleitet, wo gezielte Ladungszustände (hier  $\text{Pu}^{3+}$ ) separiert werden. Die Bestimmung der einzelnen Isotope erfolgt in einem gasgefüllten Detektor. Die Funktionsweise dieses  $\Delta E/E$ -Gas-Detektors ist so ausgelegt, dass der spezifische Energieverlust der eintreffenden Ionen durch Stöße mit dem Zählgas (hier Isobutan) gemessen werden kann. Da der spezifische Energieverlust wesentlich von der Ordnungszahl  $Z$  abhängt, erfolgt hier eine letzte Isobaren-Diskriminierung. Die Selektion der verschiedenen Massen, und somit Isotope, wird auf der Niederenergieseite durch Veränderung des Magnetfeldes verändert.

Eine periodische Messung mit einem Plutonium-Standard mit bekannten nominellen Verhältnissen ermöglicht die Kontrolle der AMS-Messung gegenüber den Messungen von Realproben. Die Messung eines Chemieblanks zeigt eventuelle (Kreuz-) Kontaminationen, die bei der Probenaufarbeitung aufgetreten sein könnten. Die für die Messung einer Probe benötigte Zeit liegt zwischen 15 min und 1,5 h.

Eine realistische Nachweisgrenze von Pu mittels  $\alpha$ -Spektrometrie mit Messzeiten von  $\geq 4$  Wochen liegt bei  $\sim 5 \cdot 10^7$  Atome,  $\sim 20$  fg oder  $\sim 50 \mu\text{Bq}$  (O'Donnell 1997). Die AMS liegt mit  $\sim 0,1$  fg,  $\sim 1 \cdot 10^5$  Atome oder  $0,2 \mu\text{Bq}$  mindestens zwei Größenordnungen darunter (Fifield

et al. 1996, Fifield 2008). Die AMS besticht somit insgesamt durch ihre hohe Isobarenunterdrückung bzw. durch die Unterdrückung von Molekülen gleicher Masse sowie durch ihre vergleichsweise hohe Effizienz bei gleichzeitig geringer Messdauer. Konventionelle hochauflösende Massenspektrometer sind ebenfalls in der Lage, Plutonium-Isotope aufzulösen. Die Empfindlichkeit von MS-Geräten stellt hier nicht das größte Problem dar. Vielmehr liegt ein Mangel bei der Unterdrückung interferierender Moleküle wie  $^{238}\text{UH}$ ,  $^{208}\text{Pb}^{31}\text{P}$  usw. vor. Dies kann zum Teil von hochauflösenden MS-Sektorfeld-Geräten kompensiert werden. Es wurden sogar Nachweisgrenzen im fg-Bereich berichtet (Wyse et al. 2001). Dennoch weist die AMS die geringste Empfindlichkeit gegenüber störenden Molekülen gleicher Masse auf, die von konventionellen Massenspektrometern nicht vollkommen unterdrückt werden (Fifield 2008).

## **4.2 $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl zur Findung aller Pu-AMS-Parameter**

Zur Etablierung des Elements Plutonium für die CologneAMS musste zunächst ein sogenannter  $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl zur Einstellung aller relevanten Maschinenparameter für die Massen der Plutoniumisotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$ , beim entsprechenden Ladungszustand (hier  $3+$ ), erzeugt werden. Hierzu wurden alle Pilot-AMS-Targets selbst hergestellt und darüber hinaus eine Testreihe gestartet, die den Ionenstrom in Abhängigkeit des beigemischten Metalls aufzeigen sollte. Es wird der Frage nachgegangen, ob und welche Einflüsse verschiedene Metallbeimischungen auf die Ionenausbeute haben. Getestet wurden die Metalle Ag, Cu und Nb. Diese Metalle sind ebenfalls Kandidaten für die Beimischung nach der Plutoniumaufarbeitung. Jede Cs-Sputter-Quelle und jeder Beschleuniger liefert unterschiedliche Ausbeuten in Kombination mit verschiedenen Metallen. Auch wenn, die Aussage dieser  $^{238}\text{U}$ -Testreihe sich nicht vollkommen auf die Pu-Fe-Matrix der Pu-Aufarbeitung übertragen lässt (s. Kapitel 6.4), so können dennoch Abschätzungen hinsichtlich der Metallwahl getroffen werden.

Die Verwendung eines Pilotstrahls ermöglicht, die Form und Stärke des Ionenstroms abschnittsweise in der Maschine zu testen und einzustellen. Zur Messung des Uran-Ionen-Strahls können Faraday-Cups benutzt werden. Zwischen der Ionenquelle und dem Detektor sind hierfür insgesamt 9 Cups vorhanden.



Ein direktes Einstellen des Beschleunigers und aller anderen Komponenten mit einem Pu-Strahl ist nicht möglich, da die resultierenden Ionenströme viele Größenordnungen niedriger wären, um sie in einem Faraday-Cup bzw. mit einem Amperemeter messen zu können. Sind die Parameter für den Pilotstrahl gefunden, werden die gesuchten Parameter für Plutonium aus denen des Pilotstrahls abgeleitet und berechnet. Diese Berechnung funktioniert in der Praxis am genauesten, wenn die zu berechnenden Werte nahe an denen des Pilotstrahls liegen. Da sich  $^{238}\text{U}$  nur um eine Atommasse von  $^{239}\text{Pu}$  unterscheidet, eignet sich  $^{238}\text{U}$  hierfür besonders gut. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Kapitel 7.1 zu finden.

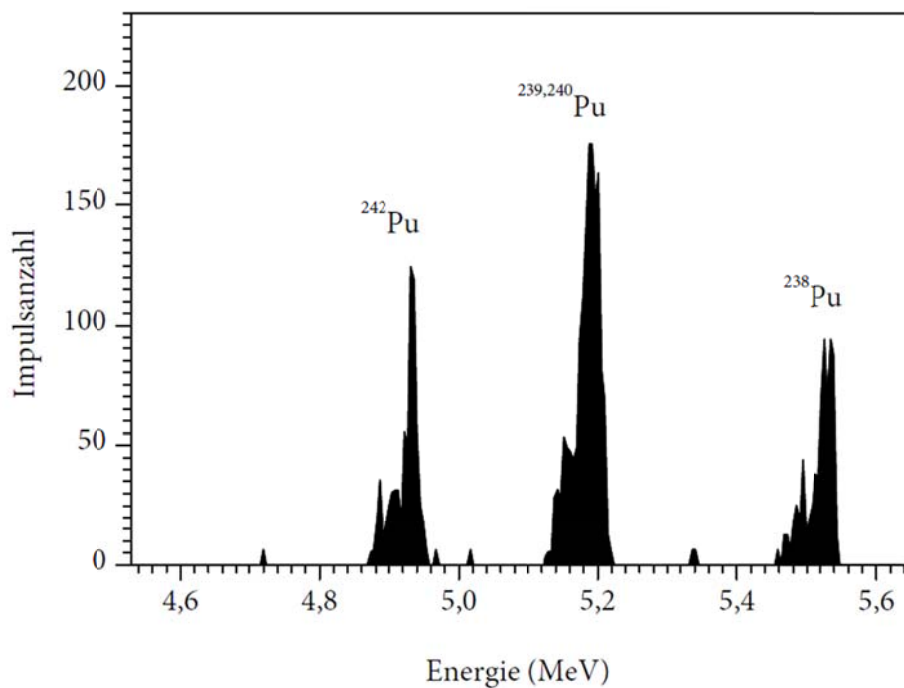
### 4.3 Messung von $^{238}\text{Pu}$ mittels $\alpha$ -Spektrometrie

Die  $\alpha$ -Spektrometrie ist ein gängiges Hilfsmittel in der Radioanalytik. Es handelt sich meist um einen Oberflächensperrschichtzähler. Dieser ist in der Lage,  $\alpha$ -emittierende Nuklide, wie z.B. Töchter der Uran-, Thorium-, oder Neptuniumreihe, zu identifizieren und zu quantifizieren.  $\alpha$ -Strahlung dieser Art hat eine Reichweite von  $< 0,1$  mm in fester Materie. Die Strahlung wird daher im Probenmaterial beinahe vollständig abgeschirmt (Selbstabsorption). Daher ist es notwendig, die in einer Umweltprobe befindlichen Nuklide chemisch zu isolieren und zu separieren, um Interferenzen und/oder Absorptionseffekte zu vermeiden. Die Separation bzw. Isolierung geschieht meist mittels Säulenchromatographie mit anschließender Elektrodeposition. Bei der Deposition wird das zu messende Nuklid aus einer Lösung unter Strom auf ein Stahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Das hat den Vorteil, dass eine dünne atomare Schicht eines Nuklids vorliegt und dadurch die Selbstabsorption auf ein Minimum reduziert wird, was die Zählausbeute deutlich erhöht.  $\alpha$ -Strahlung kann sehr leicht absorbiert werden. Ihre Energie verlieren die Partikel auf ihrem Weg durch Ionisationsvorgänge. Die spezifische Ionisation ist vor allem von der Masse und Geschwindigkeit der Teilchen abhängig und gibt an, wie viele Ionenpaare pro Millimeter Wegstrecke gebildet werden. Je langsamer ein Teilchen, desto größer ist die spezifische Ionisation. Die  $\alpha$ -Strahlung kann durch zu hohen Druck in der Kammer, Öldämpfe aus der Vakuumpumpe oder Selbstabsorption in der Probe absorbiert werden. Diese Faktoren führen zu einer Verbreiterung der Spektrenlinien und gleichzeitig zu einer Verschiebung zu niedrigeren Energien hin (Bisinger (2009a)).



**Abbildung 17:** Offene  $\alpha$ -Messkammer mit Detektoreinheit (goldfarben) und einem darunterliegenden Edelstahlplättchen, auf dem die zu messenden Aktivitäten elektrochemisch abgeschieden werden. Die Elektrodeposition dient der Reduzierung von Selbstabsorption.

Die Messpräparate/Plättchen werden in einer unter Vakuum stehenden Kammer nahe dem Detektor platziert (s. Abbildung 17). Die beim  $\alpha$ -Zerfall ausgesandten Heliumkerne treffen auf den Detektor und deponieren dort ihre gesamte Energie. Diese wird über einen Signalverstärker als Spektrum sichtbar gemacht. Über die Maximalenergie lässt sich das Isotop identifizieren. Die detektierte Fläche im Spektrum liefert eine quantitative Aussage.

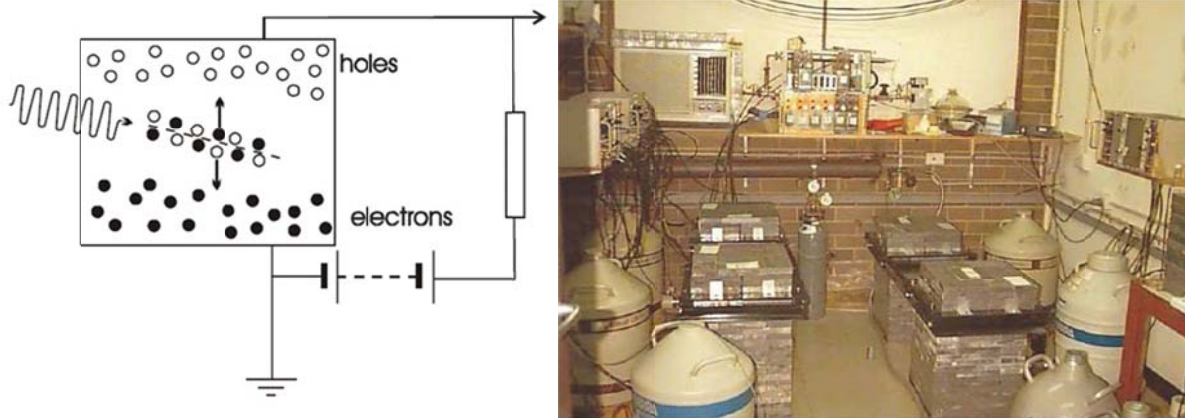


**Abbildung 18:**  $\alpha$ -Spektrum einer Bodenprobe aus der Ukraine mit verschiedenen Plutonium-Isotopen (aus Bisinger 2009).

Die Linien der  $\alpha$ -strahlenden Nuklide im Spektrum können sich überlappen. Dies ist wie bereits beschrieben bei  $^{239}\text{Pu}$  5,156 MeV und  $^{240}\text{Pu}$  5,168 MeV der Fall (s. Abbildung 18). Das macht eine Charakterisierung sowie Quantifizierung unmöglich. Liegen Isotope ähnlicher Energie aber unterschiedlicher Elemente vor (z. B.  $^{238}\text{Plutonium}$  5,499 MeV und  $^{241}\text{Americium}$  5,489 MeV), so lassen sich die Nuklide nach einem radiochemischen Trennungsgang separat bestimmen (Sahli). Der Prozess der elektrochemischen Abscheidung wird im experimentellen Teil beschrieben.

#### 4.4 Messung von $^{137}\text{Cs}$ mittels $\gamma$ -Spektrometrie

Beim  $\gamma$ -Zerfall trägt ein emittierendes  $\gamma$ -Quant ( $h\nu$ ) die überschüssige Kernenergie aus dem Atom heraus. Diese Strahlung ist aufgrund der individuellen Kernstruktur charakteristisch hinsichtlich ihrer Energie. Halbleiterdetektoren sind ein gängiges Hilfsmittel, um diese Art Strahlung empfindlich nachweisen zu können. Die Funktionsweise eines Halbleiterdetektors ist ähnlich der einer Ionisationskammer oder eines Proportionalzählers. Alle von der Primärstrahlung erzeugten Ladungsträger im Detektorsystem tragen zur Messung dieser Strahlung bei. Anstatt eines Detektorgases werden Halbleiterkristalle aus z.B. Ge, GaAs oder CdTe verwendet, an die eine Spannung angelegt wird. Trifft die ionisierende Strahlung auf bzw. in den Kristall, so schlägt sie gebundene Elektronen aus dem Kristallgitterverbund heraus und erzeugt im Kristall längs ihrer Bahn paarweise freie Elektronen und Defektelektronen (Löcher). Ist die Energie hinreichend groß, können die freien Elektronen weitere Elektronen-Defektelektronenpaare erzeugen. Das Ergebnis der Anregung durch ionisierende Strahlung im Kristall sind Elektronen im Leitungsband und eine äquivalente Anzahl von Defektelektronen im Valenzband. Durch das von außen angelegte elektrische Feld zwischen den Elektroden werden die Elektronen und die Defektelektronen räumlich getrennt und an den jeweiligen Elektroden gesammelt (vgl. Abbildung 19). Dort bilden sie einen Impuls, der am Arbeitswiderstand des Detektors als Spannungsimpuls abgegriffen wird. Die für die Erzeugung eines Elektron-Defektelektron-Paares erforderliche Mindestenergie ist durch den Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband gegeben. Dieser beträgt für Germanium-Kristalle bei Zimmertemperatur 0,79 eV.

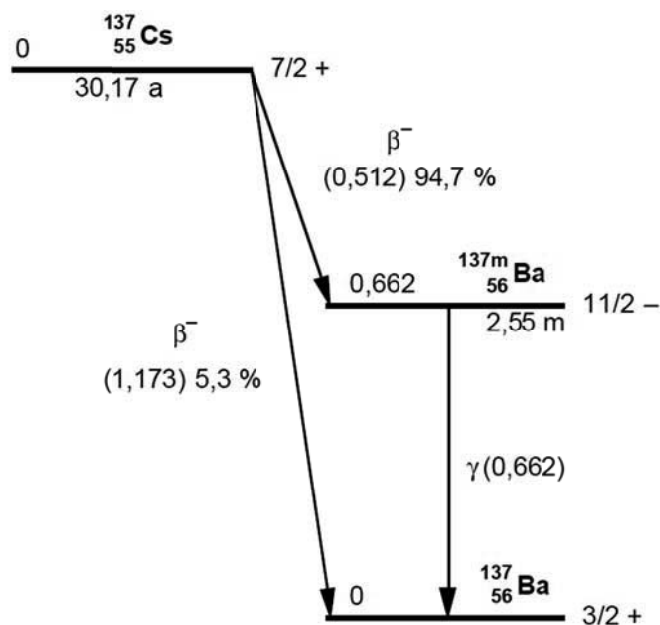


**Abbildung 19:** Links: Funktionsprinzip eines Halbleiterdetektors; rechts: HPGe-Detektoren beim CSIRO (Canberra) (Everett 2009).

Insgesamt werden für beide Prozesse im Mittel 2,8 eV benötigt. Im Gegensatz hierzu werden für die Bildung eines Ionenpaares in einem Ionisationsdetektor etwa 35 eV benötigt und für die Ablösung eines Photoelektrons an der Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers mindestens 300 eV. Dies bedeutet, dass die Anzahl der Ladungsträger, die von ionisierender Strahlung einer bestimmten Energie in einem Halbleiterdetektor erzeugt werden, wesentlich höher ist als in den anderen oben genannten Detektoren. Daraus resultieren bessere Statistiken und ein höheres Energieauflösungsvermögen des Detektors gegenüber anderen Systemen.

Halbleiterdetektoren eignen sich aufgrund dessen besonders gut für die Energiebestimmung von allen Arten radioaktiver Strahlung. Neben der hohen Energieauflösung ist auch die hohe Zeitauflösung der Halbleiterdetektoren hervorzuheben. Die Totzeit beträgt je nach Kristall zwischen 0,1 ns und 0,12  $\mu$ s. Im Vergleich zu Ionisationskammern ist die Dichte des Detektormediums bei Halbleiterdetektoren etwa um den Faktor  $10^3$  höher, so dass auch geladene Teilchen höherer Energie in einem Halbleiterdetektor vollständig abgebremst werden und ihre Energie abgeben können. Für die Messung von  $\gamma$ -Strahlung benötigt man allerdings wegen der niedrigen spezifischen Ionisation große Kristalle, und zwar bevorzugt solche aus Germanium, weil dieses eine höhere Dichte und damit einen höheren Absorptionskoeffizienten für  $\gamma$ -Strahlung besitzt (Lieser 1991).

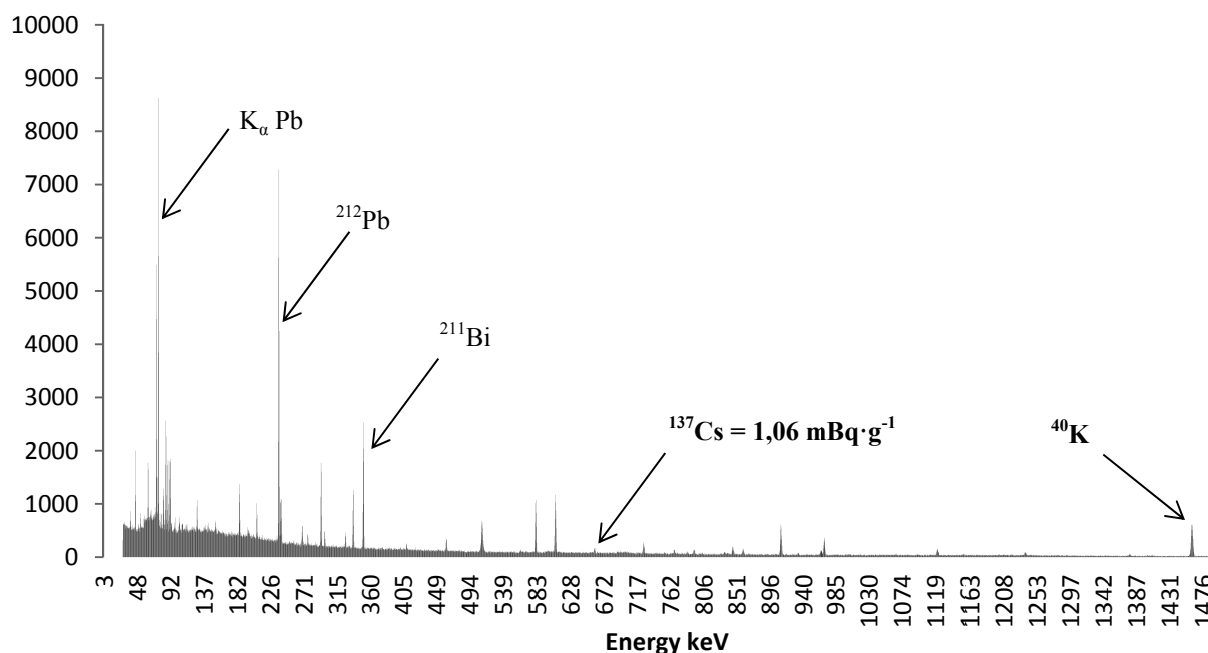
Die  $\gamma$ -Spektrometrie erweist sich als gute Analytikmethode zur Detektierung des  $^{137}\text{Cs}$ -Zerfalls, da die Zerfallslinie charakteristisch ist und zudem energiereich. Dabei wird allerdings nicht der Zerfall des Cäsiums gemessen, sondern die charakteristische 662 keV-Linie des  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ -Tochternuklids (94,7 %), das mit einer Halbwertszeit von 2,55 min zu  $^{137}\text{Ba}$  zerfällt (s. Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Zerfallsschemata des  $^{137}\text{Cs}$ -Nuklids.

Im Falle des hier untersuchten Fallout-Cäsiums im Erdreich sind Messzeiten von ca. einer Woche aufgrund der geringen vorliegenden Konzentrationen notwendig. Dies wird in Abbildung 21 ersichtlich, wo schon die Aktivitäten des primordialen  $^{40}\text{K}$ -Nuklids um einige Zehnerpotenzen über denen des  $^{137}\text{Cs}$  liegen.

### $\gamma$ -Spektrum der Bodenprobe HS0 0-20cm



**Abbildung 21:**  $\gamma$ -Spektrum der Bodenprobe Harrismith 0 a Kultivierung, 0-20 cm Probertiefe. Probenmasse = 51,77g, Messzeit: 6 Tage, HPGe-Detektor. Gemessen am CSIRO Canberra. Die gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität beträgt  $1,06 \text{ mBq} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $^{40}\text{K} = 222 \text{ mBq} \cdot \text{g}^{-1}$ . Siehe hierzu  $^{137}\text{Cs}$ -Messprotokolle im Anhang 11.1.

Für Plutonium ist die Situation ungünstiger. In den meisten Proben liegen  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  nebeneinander vor. Die meisten repräsentativen Energiebereiche im  $\gamma$ -Spektrum beinhalten interferierende Linien anderer Isotope des gesuchten Elements oder die von Zerfallsprodukten, wie z.B.  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{237}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  etc. Die langen Halbwertszeiten sowie Konzentrationen im Ultraspurenbereich (Umweltproben) lassen keine eindeutige Detektierung jedes einzelnen Isotops zu. Bei genauer Kenntnis der Historie des Plutoniums können u.U. Abschätzungen hinsichtlich (destruktiver) Interferenzen getroffen werden. Hier sei auf weiterführende Literatur verwiesen (Sampson und Laboratory 1986).

## 5. Probenentnahme

### 5.1 Überblick

Die Probenentnahme der antarktischen Gesteinsproben erfolgte durch den Geologen Georg Delisle, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR Hannover). Alle südafrikanischen Bodenproben entstammen den Untersuchungen des Geologen Ingo Lobe (Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn).

G. Delisle sammelte 2007 zehn quarzhaltige Gesteinsproben in der Antarktis, um der Frage nach einer Klimarekonstruktion in einem ausgewählten Gebiet in der Antarktis nachzukommen. Dies sollte mit Hilfe der kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  und der Oberflächen-Datierungsmethode erfolgen.

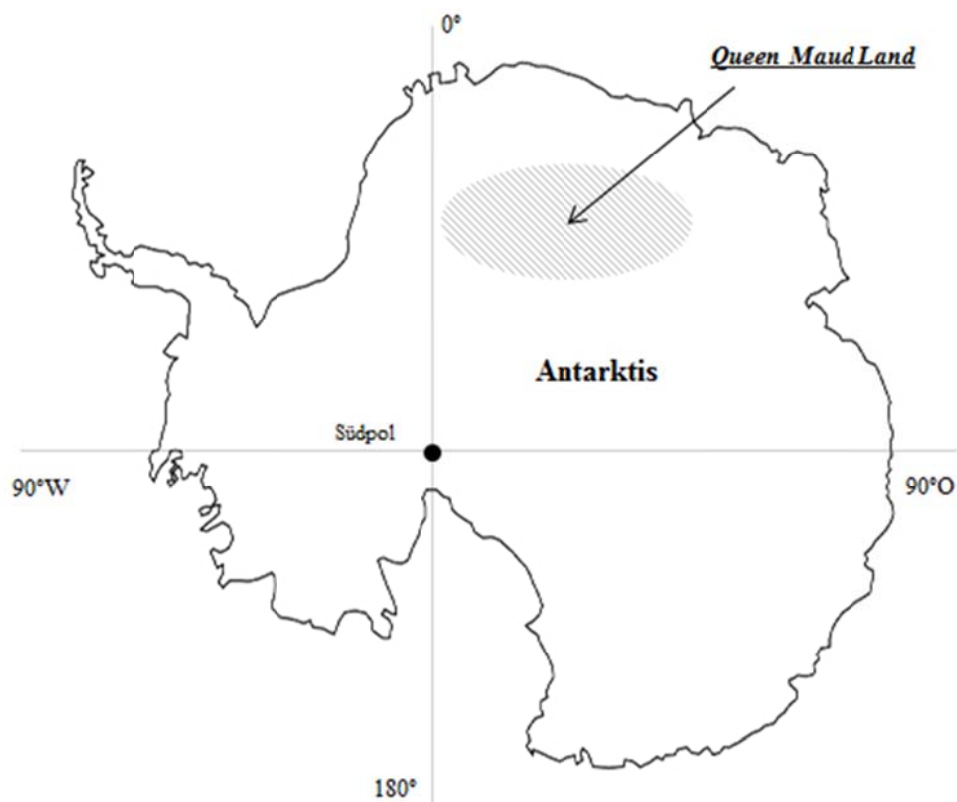
I. Lobe untersuchte 2002 im Rahmen seiner Dissertation (Lobe 2002) den Abbau der organischen C- und N-Gehalte in sandigen Böden im Oranje-Freistaat (Südafrika) als Effekt anthropogener Einflüsse (Ackerbau). Dasselbe Probenmaterial wurde nun in dieser Arbeit dazu verwendet, um den Gehalt an Fallout-Plutonium und Cäsium zu untersuchen. Ähnlich wie bei Lobe soll dem Verlust der oberen Bodenschichten nachgegangen werden. Dies wird mit Hilfe der Fallout-Nuklide  $^{239,240}\text{Pu}$  und  $^{137}\text{Cs}$  realisiert.

## 5.2 Probenentnahme im Queen Maud Land (Antarktis)

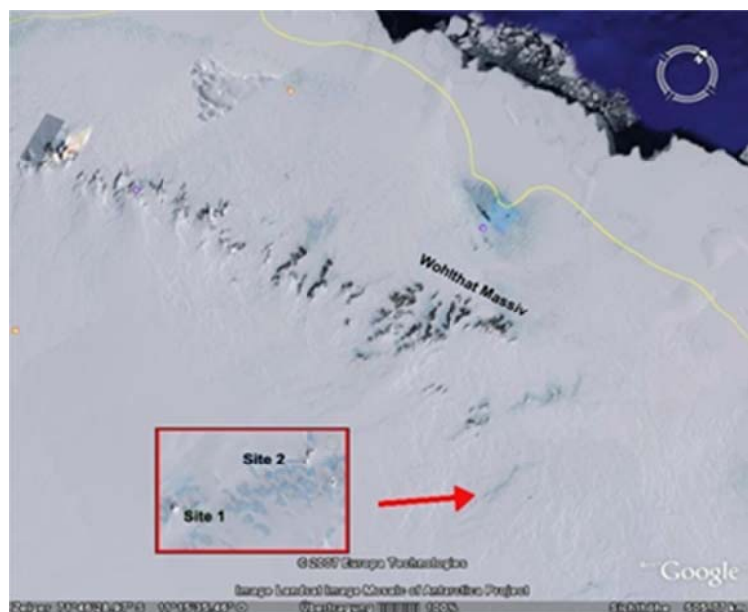
Die in dieser Arbeit untersuchten quarzhaltigen Gesteinsproben stammen von zwei Nunataks (s. Abbildung 22) 100 km südlich des Wohlthat-Massivs, Queen Maud Land, Antarktis (s. Abbildung 24). Als Nunataks werden in der Glaziologie isolierte, über die Oberfläche von Gletschern und Inlandeismassen aufragende Felsen oder Berge bezeichnet.



**Abbildung 22:** Blick auf die beprobten Nunataks. Links: Entnahmestort 1 (Südseite); rechts: Entnahmestort 2 (Nordseite).



**Abbildung 23:** Übersichtskarte Antarktis. Das Probengebiet befindet sich im Queen Maud Land, 100km südlich des Wohlthat-Massivs.



**Abbildung 24:** Probenentnahme von zwei Nunataks 100 km südlich des Wohlthat-Massivs (Queen Maud Land, Antarktis) im Rahmen der Forschungsexpedition QueenMET 2007 durch G. Delisle von der BGR (Maps 2013). GoogleMaps Satellitenaufnahme der Probenregion einschließlich der beiden Nunataks südlich des Wohlthat-Massivs. Der rote Kasten ist eine Vergrößerung der angedeuteten Felsen, auf die der rote Pfeil zeigt.

Die Probenentnahme erfolgt im Rahmen der Forschungs-Expedition QueenMET 2007. Es wurden 10 quarzhaltige Gesteinsproben (Probendicke 4 cm) von zwei Nunataks und aus unterschiedlichen Höhen entnommen. Die Entnahme aller Proben erfolgte unter der Annahme, dass sie eisfrei sind, von glazial geprägten Flächen stammen und augenscheinlich keine nennenswerte Erosion erlitten haben. Die Koordinaten wurden mittels GPS bestimmt. Aus Tabelle 15 sind die exakten Koordinaten sowie die Höhe und Probenbezeichnungen der beiden Entnahmeorte zu entnehmen.

**Tabelle 15:** Probenorte, Einwaagen und Nunatak-Zugehörigkeiten quarzhaltiger antarktischer Gesteinsproben.

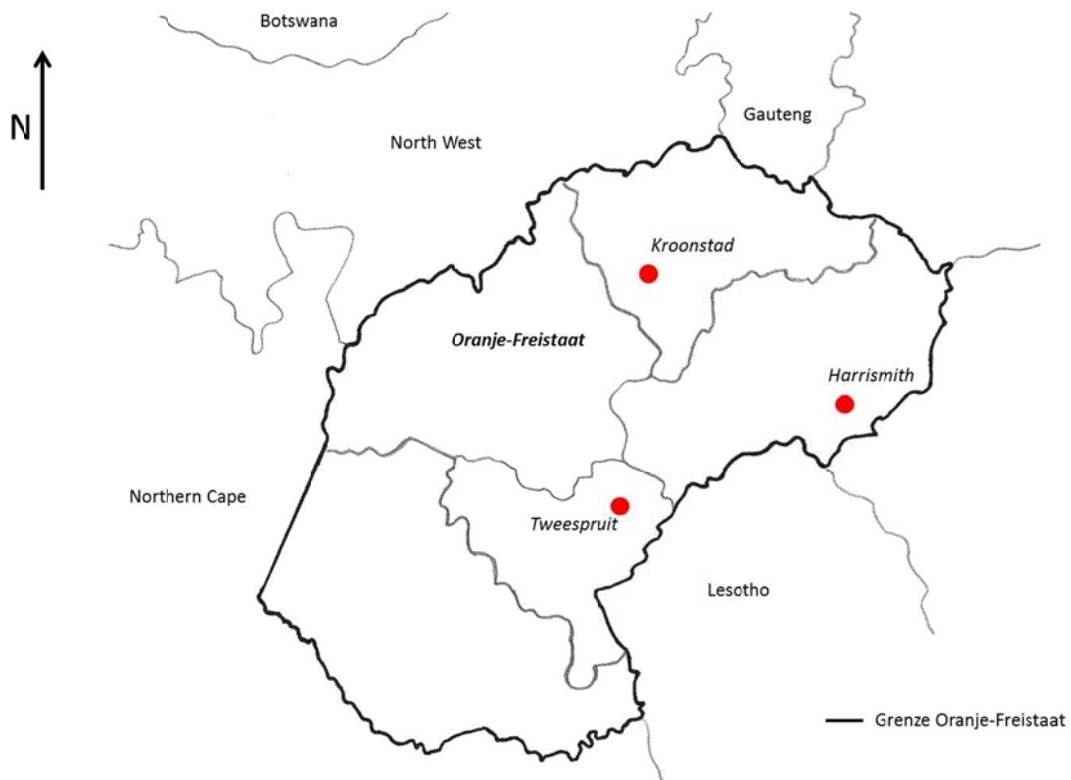
Probe	Probenentnahme [m] ü. M.	Längengrad [°] Ost	Breitengrad [°] Süd	Roheinwaage [g]	Zugehörigkeit
HWAP 1	2.534	16° 10.179	72° 21.248	3,48	Nunatak Entnahmeort 1 (Südseite)
HWAP 2	2.628	16° 00.005	72° 21.715	35,05	
HWAP 3	2.652	15° 59.879	72° 21.616	15,05	
HWAP 4	2.606	16° 00.135	72° 21.477	5,26	
HWAP 5	2.530	16° 00.373	72° 21.458	24,52	
HWAP 6	2.510	16° 00.382	72° 21.279	18,05	
HWAP 7	2.316	16° 03.929	72° 13.685	7,44	Nunatak Entnahmeort 2 (Nordseite)
HWAP 8	2.333	16° 03.906	72° 13.695	22,63	
HWAP 9	2.347	16° 03.765	72° 13.722	17,36	
HWAP 10	2.368	16° 03.891	72° 13.742	39,55	



Alle Proben entstammen aus dem Queen Maud Land Gebiet, das 72° südlicher Breite und 16° östlicher Länge liegt. Die Höhe ü. M. der Entnahme liegt zwischen 2510-2652 m (Nunatak 1) und 2.316-2.368 m (Nunatak 2).

### 5.3 Probenentnahme im Oranje-Freistaat (Südafrika)

Die Entnahme der Bodenproben zur Untersuchung von Fallout-Plutonium und Cäsium erfolgte im südafrikanischen Highveld, Oranje-Freistaat, Südafrika. Beprobt wurden insgesamt drei Agroökosysteme in der Nähe der Städte Tweespruit, Kroonstad und Harrismith (s. Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Übersichtskarte der Agroökosysteme Tweespruit, Kroonstad und Harrismith im südafrikanischen Highveld, Oranje-Freistaat (Südafrika).

In jedem Agroökosystem sind Ackerflächen unterschiedlicher Nutzungsdauer beprobt worden. Die Probentiefe entsprach 0-20 cm und zum Teil auch 20-40 cm. Zusätzlich wurden Referenzflächen (Graslandschaften) in jedem System beprobt. Diese Referenzflächen unterlagen niemals einer landwirtschaftlichen Nutzung. Der Eintrag an Fallout-Nukliden sollte dort aufgrund der geringen natürlichen Erosion noch vollständig vorhanden sein. Die

Kultivierungsdauer aller bewirtschafteten Felder in den Agroökosystemen betrug 90-98 a. Pro Probenfläche wurden  $n = 5$  Teilproben zu einer Mischprobe zusammengefügt. Alle fünf Teilproben wurden in einer Entfernung von jeweils 3 m genommen. Das hier angewendete radiale Probenschema ist der Literatur (Wilding 1985) zu entnehmen. Alle Proben wurden anschließend luftgetrocknet und zu einer Fraktion  $< 2$  mm gesiebt. Zusätzlich wurden mit einem Edelstahlzylinder ( $100\text{ cm}^3$ ) die Bodendichte in den Tiefen 0-10 cm, 10-20 cm und 20-40 cm ermittelt (nach Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$ ).

Die folgenden Informationen sind Publikationen entnommen (Lobe et al. 2001, Lobe 2002, Lobe et al. 2005). Die Pflugtiefe der landwirtschaftlich genutzten Felder betrug zumeist 20 cm. Die landwirtschaftliche Nutzung erfolgte in einer Fruchtfolge aus Weizen, Mais und Sonnenblumen, hauptsächlich jedoch Mais. Die Felder wurden niemals künstlich gewässert und nur mit Mineraldünger behandelt. Der jährliche Ernteertrag lag bei  $\sim 2,5\text{ t ha}^{-1}$  für Mais,  $\sim 2\text{ t ha}^{-1}$  für Weizen und  $\sim 1\text{ t ha}^{-1}$  für Sonnenblumen. Die Erträge fielen innerhalb der ersten Jahre nach Grünlandumbruch stark ab (Lobe et al. 2005), begleitet durch Humusverluste, möglicherweise auch erosionsbedingt (Lobe et al. 2001). Zur besseren Wasserspeicherung lagen die Felder alle zwei Jahre für sechs Monate brach.

Zwecks Vergleichbarkeit wurden Ökosysteme ausgewählt, deren Geländesteigung, Bodenbeschaffenheit, Nutzungsart und klimatische Bedingungen ähnlicher Natur waren. Als Referenzsysteme wurden Graslandschaften verwendet, die hauptsächlich zur Viehzucht gedient hatten. Die Höhenlage betrug zwischen 1350 m und 1800 m über dem Meeresspiegel. Alle Ökosysteme unterliegen der Regensaison von Oktober bis März mit durchschnittlich  $> 50$  mm Niederschlag pro Regenfall und einer Hauptniederschlagsmenge von 516-625 mm. Die Jahresmitteltemperatur liegt bei  $15,2 \pm 1,4^\circ\text{C}$ . Alle drei Ökosysteme befinden sich im sogenannten Grasland-Biom der südafrikanischen Savanne. Diese Systeme zeichnen sich durch eine stabile, sehr hohe Artenvielfalt aus, die die zeitgleiche Funktion einer großen Vielzahl von Ökosystemprozessen erhalten kann.

Im Folgenden werden die drei Agroökosysteme im Einzelnen vorgestellt. Alle aufgeführten Informationen sind der Literatur (Lobe 2002) entnommen. Dargestellt werden alle wichtigen Informationen zur Klassifizierung und Charakterisierung der Böden.

### Agroökosystem: Tweespruit

Koordinaten: 29° 17.867' S, 27° 02.283' O, 1600 m ü. M.

Geländesteigung: 0,5-1 %

Landwirtschaftliche Nutzung: Mais

Klassifikation nach WRB<sup>9</sup>: Plinthic Lixisol

**Tabelle 16:** Bodenbeschaffenheit der Proben aus dem Agroökosystem Tweespruit.

Typ	Bodenbeschaffenheit
Ap <sup>10</sup> (0-24 cm)	dunkelbraun; sandiger Lehm; kein Kalk; skelettfrei; moderat abgerundetes Subpolyedergefüge kleiner bis mittlerer Größe; zerbricht moderate zum Einzelkorngefüge und feinen bis mittleren Subpolyedern; unscharfe Horizontgrenzen; reichlich bis mäßig durchwurzelt; hydromorphe Eigenschaften; einige wenige Mn-Konkretionen.
Bctg <sup>11</sup> (24-37 cm)	hellbraun; sandiger Lehm; kein Kalk; skelettfrei; moderat abgerundetes Subpolyedergefüge kleiner bis mittlerer Größe; zerbricht moderate zum Einzelkorngefüge und feinen bis mittleren Subpolyedern; wellenartige Horizontgrenzen; mäßig verwurzelt; Mn-Konkretionen; hellrote Bereiche.

**Tabelle 17:** Charakterisierung des Oberbodens für das Agroökosystem Tweespruit nach Soil Survey Staff, 1998.

Typ	Tiefe	Textur	Ton (< 2 µm)	Schluff (2-20 µm)	feiner Sand (20-250 µm)	Sand (> 250 µm)
Ap	0-24	sandiger Lehm	16,5 %	4,7 %	76,1 %	2,7 %
Bctg	24-37	sandiger Ton/Lehm	23,4 %	4,4 %	68,7 %	3,5 %

**Tabelle 18:** Chemische Charakterisierung des Oberbodens (0-20 cm) für das Agroökosystem Tweespruit.

Kultivierungs- dauer (a)	KAK <sub>pot</sub> <sup>12</sup>	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (1M KCl)	Fe <sub>o</sub> <sup>13</sup> [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Fe <sub>d</sub> <sup>14</sup> [g·kg <sup>-1</sup> ]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]
0	73,7	6,02	4,87	1190	5,91	1,46/(1,53) <sup>15</sup>
8	50,7	5,38	4,23	764	4,24	1,50
12	59,1	5,66	4,30	1044	4,83	1,49
22	59,2	5,35	4,35	959	4,55	1,51
32	71,7	5,54	4,21	985	11,82	1,57/(1,46)
40	48,7	5,78	4,52	727	4,54	1,45/(1,68)
60	73,3	5,88	4,73	878	6,36	1,56/(1,72)
90	61,0	6,14	4,92	731	6,80	1,54

<sup>9</sup> WRB = *World Reference Base*, internationale Bodenklassifikation.

<sup>10</sup> Ap (nach Soil Survey Staff, 1998) = Oberboden, gepflügt.

<sup>11</sup> B=Unterboden, c=Konkretion (Mineral-Aggregat), t = Akkumulation von Tonsilikat, g = stark grundwassernd.

<sup>12</sup> Potentielle Kationen-Austauscher-Kapazität, siehe<sup>14</sup>.

<sup>13</sup> Aus Oxalat extrahierbares Fe. Fe<sub>o</sub> wurde aus einer 0,2 M NH<sub>4</sub>-Oxalat-Lösung (pH = 3,0, Boden : Lösung-Verhältnis = 1:50) für 2 Std. unter Lichtausschluss extrahiert.

<sup>14</sup> Aus Dithionit extrahierbares Fe. Fe<sub>d</sub> wurde aus einer 0,3 M Na-Citrat-Lösung, 1 M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Boden : Lösung : Lösung : Pulver-Verhältnis = 2:40:10:1) für 15 min bei 80°C extrahiert.

<sup>15</sup> Für den Unterboden 20-40 cm.

**Agroökosystem: Harrismith**

Koordinaten: 28° 26.183' S, 29° 09.366' O, 1800 m ü M.

Geländesteigung: 2-3 %

Landwirtschaftliche Nutzung: Mais

Klassifikation nach WRB: Plinthic Lixisol

**Tabelle 19:** Bodenbeschaffenheit der Proben aus dem Agroökosystem Harrismith.

Typ	Bodenbeschaffenheit
Ap1 (0-20 cm)	rotbraun; sandiger Lehm; kein Kalk; skelettfrei; schwach bis moderat abgerundetes Subpolyedergefüge kleiner bis mittlerer Größe; zerbricht leicht zum Einzelkorngefüge und feinen Subpolyedern; unscharfe Horizontgrenzen; mäßig durchwurzelt.
Ap2 (20-40 cm)	rotbraun; sandiger Lehm; kein Kalk; skelettfrei; moderat abgerundetes Subpolyedergefüge kleiner bis mittlerer Größe; zerbricht moderat zum Einzelkorngefüge und mittleren Subpolyedern; scharfe Horizontgrenzen; mäßig bis schwach durchwurzelt.

**Tabelle 20:** Charakterisierung des Oberbodens für das Agroökosystem Harrismith nach Soil Survey Staff, 1998.

Typ	Tiefe	Textur	Ton ( $< 2 \mu\text{m}$ )	Schluff ( $2-20 \mu\text{m}$ )	feiner Sand ( $20-250 \mu\text{m}$ )	Sand ( $> 250 \mu\text{m}$ )
Ap1	0-20	sandiger Lehm	14,4 %	5,8 %	75,7 %	4,2 %
Ap2	20-40	sandiger Lehm	14,4 %	5,9 %	73,9 %	5,8 %

**Tabelle 21:** Chemische Charakterisierung des Oberbodens (0-20 cm) für das Agroökosystem Harrismith.

Kultivierungsdauer [a]	$\text{KAK}^{16}_{\text{pot}}$	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	pH (KCl)	$\text{Fe}_o$ [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\text{Fe}_a$ [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
0	118,9	5,46	4,32	1188	9,79	1,28/(1,34)
3,5	71,1	4,99	4,12	1494	6,20	1,30
5	81,3	5,11	4,13	1304	7,03	1,30
8	74,2	4,56	3,76	2024	8,08	1,30
10	64,0	5,23	4,24	886	7,20	1,30
30	65,6	5,21	4,11	441	9,01	1,25
45	71,9	5,72	4,61	1210	9,21	1,31/(1,24)
68	63,2	5,63	4,35	544	9,48	1,43
90	64,0	5,18	4,07	796	5,57	1,29

$^{16}\text{KAK} = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot z_i}{m}$ , k = Gesamtzahl der sorbierten Kationen;  $n_i$  = Stoffmenge des Kations i;  $z_i$  = Wertigkeit des Kations i; m = Bezugsmasse.

**Agroökosystem: Kroonstad**

Koordinaten: 27° 52.600' S, 26° 55.516' O, 1430 m ü. M.

Geländesteigung: 0 %

Landwirtschaftliche Nutzung: Mais

Klassifikation nach WRB: Plinthic Lixisol

**Tabelle 22:** Bodenbeschaffenheit der Proben aus dem Agroökosystem Kroonstad.

Typ	Bodenbeschaffenheit
Ap (0-28 cm)	dunkelbraun; lehmiger Sand; kein Kalk; skelettfrei; moderat abgerundetes Subpolyedergefüge mittlerer bis grober Größe; zerbricht leicht zum Einzelkorngefüge und feinen Subpolyedern; scharfe Horizontgrenzen; mäßig durchwurzelt; viele feine Wurzeln.
Bco <sup>17</sup> (28-40 cm)	rotbraun; sandiger Lehm; kein Kalk; skelettfrei; moderat abgerundetes Subpolyedergefüge mittlerer bis grober Größe; zerbricht moderate zum Einzelkorngefüge und mittleren Subpolyedern; unscharfe Grenzschichten; mäßig durchwurzelt; viele feine Wurzeln; einige wenige rote Körner; sehr wenige Mn-Konkretionen.

**Tabelle 23:** Charakterisierung des Oberbodens für das Agroökosystem Kroonstad nach Soil Survey Staff, 1998.

Typ	Tiefe	Textur	Ton ( $< 2 \mu\text{m}$ )	Schluff ( $2-20 \mu\text{m}$ )	feiner Sand ( $20-250 \mu\text{m}$ )	Sand ( $> 250 \mu\text{m}$ )
Ap	0-28 cm	lehmiger Sand	14,0 %	3,2 %	79,1 %	3,7 %
Bco	28-40 cm	sandiger Lehm	17,1 %	3,6 %	75,6 %	3,7 %

**Tabelle 24:** Chemische Charakterisierung des Oberbodens (0-20 cm) für das Agroökosystem Kroonstad.

Kultivierungsdauer [a]	KAK <sub>pot</sub>	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (1M KCl)	Fe <sub>o</sub> [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Fe <sub>d</sub> [g·kg <sup>-1</sup> ]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]
0	65,9	6,32	5,08	512	4,21	1,42/(1,46)
2,5	48,9	5,58	4,48	274	2,91	1,47
20	51,2	4,41	4,41	328	5,50	1,40
30	52,9	4,61	4,61	360	5,30	1,42
40	50,2	4,53	4,53	276	6,05	1,51
57	48,2	5,14	5,14	398	5,39	1,53
98	42,8	4,10	4,10	272	6,30	1,49

<sup>17</sup> Bco = Unterboden, Konkretion, Sesquioxide.

Die Böden haben eine sandig-lehmige Textur mit Schluffgehalten zwischen 5,4 % und 10 % und Tongehalten zwischen 13,1 % und 15,5 %. Sie stellen eine lückenhafte Zeitreihe von Standorten unterschiedlicher Nutzungsdauer, aber auf einheitlichem geologischem Substrat dar. Gemäß der *World Soil Reference Base* (WRB 2007) handelt es sich um Plinthic Lixisols, nach der US-amerikanischen Klassifikation (*Soil Survey Staff*, 1998) um sogenannte Typic Plinthustalfs Böden.

In Tabelle 25 sind für die verschiedenen Kultivierungszeiträume die unterschiedlichen Bodenfraktionen aufgeführt. Sie sind nach Korngröße, Gehalt und Kultivierungsdauer sortiert. Zu erkennen ist die deutliche Abnahme der Schlufffraktion um ca. 50 % nach 90-98 a Kultivierung. Weniger ausgeprägt aber dennoch zu erkennen ist ein Verlust in der Tonfraktion über dieselbe Kultivierungsdauer. Die Sandfraktionen scheinen keinen Verlust über die Zeit erfahren zu haben.

**Tabelle 25:** Mittlere Verteilung der Partikelgrößen/-fraktionen in Abhängigkeit der Kultivierungsdauer in den Bodenproben der drei Agroökosysteme (aus Lobe 2002).

Kultivierungsdauer [a]	grober Sand [%] ( > 250µm)	feiner Sand [%] ( 20-250 µm)	Schluff [%] (2-20µm)	Ton [%] ( < 2µm)
0	5,1 ± 1,1	70,2 ± 4,7	10,0 ± 2,9	15,5 ± 2,9
2-3,5	5,7 ± 0,2	73,0 ± 3,1	8,3 ± 2,1	13,2 ± 0,8
7,5-8,5	6,6 ± 2,8	72,8 ± 2,4	8,2 ± 2,5	12,4 ± 1,2
10-12	4,7 ± 1,2	72,5 ± 3,3	8,9 ± 2,8	14,0 ± 1,2
20-22	6,7 ± 1,0	71,7 ± 3,3	8,1 ± 2,3	13,0 ± 0,5
30-32	6,7 ± 1,0	71,6 ± 3,2	7,4 ± 2,6	13,6 ± 1,5
40-45	5,1 ± 1,4	74,5 ± 2,4	7,1 ± 2,1	13,0 ± 1,4
57-68	5,6 ± 1,9	73,3 ± 2,0	6,2 ± 1,8	14,3 ± 1,5
90-98	6,6 ± 1,6	74,5 ± 3,4	5,4 ± 1,6	13,1 ± 1,2

## 6. Experimentelles

### 6.1 Allgemeines

Der experimentellen Bestimmung der kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  in quarzhaltigen Gesteinsproben lagen zwei unterschiedliche Aufarbeitungsarten bzw. Trennungsgänge zugrunde. Im Zuge der Etablierung der CologneAMS sollten die beiden Methoden direkt miteinander verglichen werden. Die erste Methode zur Isolierung von Beryllium und Aluminium erfolgte mit Hilfe eines radiochemischen Trennungsgangs, der grundlegend von Vogt und Herpers (Vogt und Herpers 1988) entwickelt und von Marcus Altmaier optimiert wurde (Altmaier 2000). Die zweite Methode folgt der Präparation nach Kohl und Nishiizumi (Kohl und Nishiizumi 1992). Beide Aufarbeitungsmethoden bedienen sich der chemischen Mineralseparation von quarzhaltigen Gesteinsproben mit anschließender Säulen-chromatographie zur Abtrennung und Reinigung der gesuchten Elemente.

Die Bestimmung von  $^{239,240,(242)}\text{Pu}$  in Bodenproben nach bekanntem Verfahren (Martin 1992, Priest et al. 1999, Martin 2004, Everett 2009) diente neben der Beantwortung der geologischen Fragestellung auch dem Labor- und Maschinenvergleich der CologneAMS gegenüber der Australian National University (ANU) AMS. Hierzu wurden die Proben nach derselben Methode aufgearbeitet und jeweils auf beiden Beschleunigern gemessen. Hiermit sollte gezeigt werden, dass die Aufarbeitung, die Technik und die Messung von Plutonium-Isotopen robust sind und die CologneAMS reproduzierbare Daten zu liefern im Stande ist. Die Messung von  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{137}\text{Cs}$  wurde in Kooperation mit der *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Land and Water Laboratories*, in Canberra (Australien), kurz CSIRO, durchgeführt. Die Bestimmung von  $^{137}\text{Cs}$  soll die Plutonium-Daten kreuzvalidieren. Die Untersuchung von  $^{238}\text{Pu}$  leistet darüber hinaus einen Beitrag zur globalen Depositionsverteilung.

## 6.2 $^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Bestimmung in quarzhaltigen Gesteinsproben

Die Methoden zur Isolierung der Elemente Beryllium und Aluminium aus quarzhaltigen Gesteinsproben sind im Wesentlichen früheren Arbeiten entnommen (Vogt 1988, Vogt und Herpers 1988, Kohl und Nishiizumi 1992, Merchel 1998, Altmaier 2000). Eine detaillierte Anleitung zu den beiden Methoden ist im Anhang 11 zu finden.

Beide Aufarbeitungsmethoden bedienen sich der chemischen Mineralseparation zur Isolierung reiner Quarzkomponenten. Dieser Schritt dient dazu, Fremdminerale und störendes atmosphärisches  $^{10}\text{Be}$  zu entfernen, da sie später die AMS-Messung stark beeinflussen können und eine korrekte Altersdatierung somit nicht möglich wäre. Weiter werden die Elemente Aluminium und Beryllium bei beiden Methoden mittels säulenchromatographischer Separation voneinander getrennt, um sie schlussendlich einzeln messen zu können. Hierbei geht die Methode nach Kohl und Nishiizumi stärker auf die Abtrennung störender Elemente wie z.B. Fe und Ti ein als die Methode nach Altmaier et al.. Beide Anleitungen ähneln sich im Grundprinzip, stellen jedoch unterschiedliche Ansprüche hinsichtlich der Aufreinigung und Abtrennung. Eine detaillierte Anleitung zur Aufarbeitung beider Methoden ist sowohl der Literatur, als auch den Beschreibungen im Anhang 10 zu entnehmen.

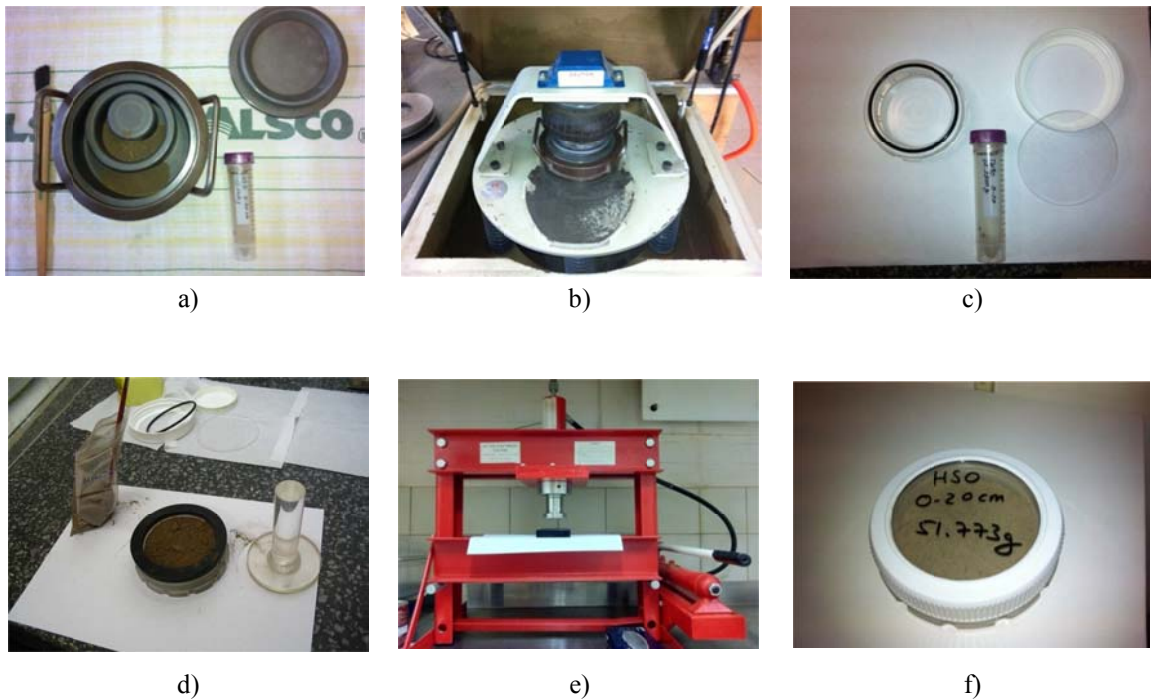
Im Zuge einer Diplomarbeit (Wiesel 2011) konnten erste  $^{10}\text{Be}$ -AMS-Messungen für die Quarzproben vorgenommen werden. Die Aufarbeitung folgte einer früheren Beschreibung (Altmaier 2000, Altmaier et al. 2010). Die AMS-Messung erfolgte an der ETH-AMS Zürich. Diese Daten werden zur Bestimmung von Expositionsalter durch das Online Programm CRONUS-Earth verwendet.

Teile der Quarzproben wurden zurückgestellt, im Anschluss durch die Methode nach Kohl und Nishiizumi aufgearbeitet und anschließend an der CologneAMS gemessen. Hieraus konnten Al- und Be-Altersbestimmungen getroffen werden. Alle Messergebnisse werden im Kapitel 7 gegenüber gestellt und diskutiert.



### 6.3 $^{137}\text{Cs}$ -Bestimmung in Böden

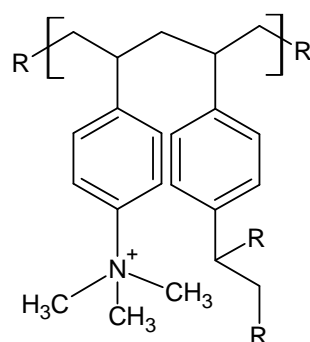
Alle Bodenproben wurden bei der CSIRO auf ihren  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalt hin untersucht. Hierzu wurden die bei  $105^\circ\text{C}$  über Nacht getrockneten Bodenproben mit Hilfe einer azentrischen Ringmühle (Abbildung 22 a, b)  $< 10\ \mu\text{m}$  gemahlen und in einen speziell für die Messung angefertigten Zylinder überführt und verdichtet (Abbildung 26 c, d). Im Anschluss wurden die Proben mittels einer hydraulischen Presse mit ca. 140 bar verpresst (Abbildung 26 e). Die kompakte, stabile Form (Abbildung 26 f) stellt eine konstante Geometrie in Bezug auf die Aktivitätsverteilung innerhalb der Strahlungsquelle dar. Bei den  $\gamma$ -Detektoren handelte es sich um koaxiale n-dotierte HPGe-Detektoren. Eine koaxiale Geometrie des Detektors hat den Vorteil, dass gegenüber einer planaren Anordnung ( $< 20\ \text{g}$ ) mehr Probenmasse ( $\leq 140\ \text{g}$ ) detektiert werden kann (Knoll 2000, Köln 2010). Die Probenmenge pro Zylinder lag zwischen 50-70 g. Die Messzeit betrug je nach  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität 1-9 Tage.



**Abbildung 26:** Aufarbeitungsschritte zur Messung von  $^{137}\text{Cs}$  in Bodenproben: a) Azentrische Mühle zur Herstellung einer Korngrößenfraktion  $< 10\ \mu\text{m}$ ; b) Pneumatischer Schüttler; c) Probenhalter für  $\gamma$ -Messplätze; d) Mit ca. 60 g gefüllter Probenhalter; e) Hydraulische Presse zur Verdichtung der Proben im Probenhalter; f) Fertige Probe zur Messung am  $\gamma$ -Spektrometer.

## 6.4 $^{239,240,(242)}\text{Pu}$ -Bestimmung in Böden

Die Aufarbeitungsmethode zur Isolierung von Plutonium aus Umweltproben ist einer früheren Beschreibung entnommen (Priest et al. 1999, Everett 2009) und wurde in dieser Arbeit leicht modifiziert. Die wesentlichen Aufarbeitungsschritte sind wie folgt: ca. 20 g der Bodenprobenfraktion mit der Korngröße  $< 10 \mu\text{m}$  werden über Nacht bei  $105^\circ\text{C}$  zur Gewichtskonstanz gebracht. Im Anschluss werden die Proben mit einer bekannten Menge ( $\sim 5 \text{ pg}$ )  $^{242}\text{Pu}$  versetzt (Markierisotop) und weiterhin über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Diese Zugabe ist notwendig, da das Element Plutonium keine stabilen Isotope besitzt und die  $^{239}\text{Pu}$ - und  $^{240}\text{Pu}$ -Mengen somit nur gegen einen bekannten Standard, hier  $^{242}\text{Pu}$ , gemessen werden können. Nach der anschließenden Veraschung bei  $450^\circ\text{C}$  für 8 h wird der Verlust an organischem Material bestimmt. Temperaturen  $> 550^\circ\text{C}$  sollten zur Vermeidung von  $\text{PuO}_2$ -Bildung an dieser Stelle nicht überschritten werden (Dulanská et al. 2012). Nach Überführung des Probenmaterials in geschlossene Perfluorethylenpropylen-(FEP)-Gefäße wird Plutonium in einer 8 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung über einen Zeitraum von 48-72 h bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  ausgelaugt, bevor die Lösung auf die Anionenaustauschersäule gegeben wird. Zuvor wird der Pu-haltigen Lösung ca. 1 g  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt. Dadurch wird  $\text{Pu}^{6+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  ( $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ ) $^{2-}$  reduziert. Diese Oxidationsstufe ist für die anschließende säulenchromatographische Trennung obligatorisch, da das Austauscherharz BioRad AG<sup>®</sup>-1x8 quartäre Ammoniumgruppen als Tauschergruppen besitzt (s. Abbildung 27). Die Affinität des Hexanitrat-Komplexes (bzw.  $\text{Pu}^{4+}$ ) zur Absorption am Austauscherharz steigt mit zunehmender  $\text{HNO}_3$ -Säurekonzentration, wobei der höchste Verteilungskoeffizient<sup>18</sup> von  $\sim 10^4$  bei Säurestärken zwischen 7 und 8 M  $\text{HNO}_3$  beobachtet wird (Korkisch 1989). Das Harz besteht aus einer Styrol-Divinyl-Copolymer Träger-Matrix (s. Abbildung 27).

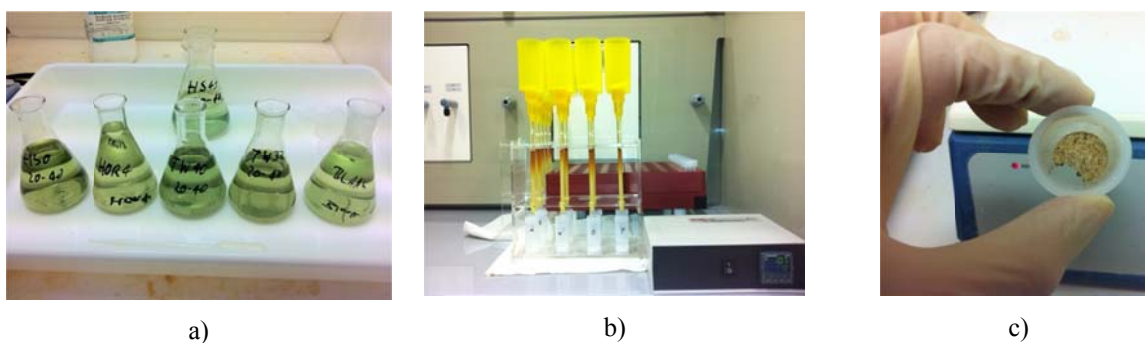


**Abbildung 27:** Chemische Struktur des Bio-Rad AG<sup>®</sup> 1x8 Austauscherharzes: Styrol-Divinyl-Copolymer mit quaternärer Amingruppe, an der  $\text{Pu}^{4+}$  nach Reduzierung durch  $\text{NaNO}_2$  bindet.

<sup>18</sup>  $K = \frac{[A]_{\text{stationär}}}{[A]_{\text{mobil}}}$

Die Matrix ist sehr oxidations- und reduktionsbeständig. Kationen und Neutralteilchen werden nicht auf der Säule retardiert. Anionen können gegen die Gegenionen des Harzes ausgetauscht werden. Für die Retardierung bzw. Elution verwendet man Ionen mit kleinerer bzw. größerer Affinität zum Austauscher.

Etwa 3,5 g des Austauscherharzes werden mit 10 ml 18 MΩ H<sub>2</sub>O und 20 ml 8 M HNO<sub>3</sub> konditioniert. Anschließend wird die frisch reduzierte Pu<sup>4+</sup>-Lösung (Abbildung 28a) auf die Säule gegeben. Im Anschluss wird mit 30 ml 8 M HNO<sub>3</sub> nachgespült. Thorium lässt sich mit 70 ml konz. HCl von der Säule waschen. Durch Auftragen einer frisch angesetzten warmen konz. HCl/0.1M NH<sub>4</sub>I-Lösung (25 ml) wird Plutonium in die Oxidationsstufe Pu<sup>3+</sup> reduziert und somit von der Säule eluiert (Abbildung 28b). Die plutoniumhaltige salzsaure Lösung wird eingetrocknet. Als Rückstand bleibt ein weiß-braunes Pulver mit grau-schwarzen Iod-Partikeln zurück (Abbildung 28c).



**Abbildung 28:** Plutoniumaufarbeitung: a) Mit NaNO<sub>2</sub> reduzierte Pu-haltige 8 M HNO<sub>3</sub>-Lösung; b) Säulenchromatographische Trennung. Orange/braune Verfärbung resultiert durch die Zugabe von NH<sub>4</sub>I/HCl; c) Getrockneter Rückstand aus dem Trennungsgang. Braun/schwarze Partikel sind Iod-Überreste.

Durch die Hinzugabe von 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> wird vorhandenes Iod in Lösung gebracht und anschließend als I<sub>2</sub> sichtbar abgeraucht. Weitere 2 ml konz. HCl entfernen überschüssiges NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aus der Lösung. Bei der Trocknung (110°C) bleibt ein brauner Feststoff zurück. Um noch überschüssige Chloride zu entfernen, wird der Rückstand in 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Die Zugabe von 200 µl einer Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung (ca. 7 mg Fe·g<sup>-1</sup>) bettet beim Eintrocknen das Plutonium in die makroskopische Fe-Pu-Matrix ein. Die Lösung wird bei 120°C für mind. 24 h eingedampft. Bei einer Temperatur von 800°C und einem Zeitraum von 8 h werden die letzten Chloride verdampft. Nitrate, Plutonium und Eisen gehen in ihre sauerstoffstabilen Oxide über. Als letzten Aufarbeitungsschritt werden die Oxide mit der vierfachen Menge an Niob-Pulver verrieben und in die entsprechenden AMS-Probenhalter mit einem Druck von 1,2·10<sup>4</sup> bar pneumatisch gepresst und zur Messung gebracht (s. Abbildung 29).



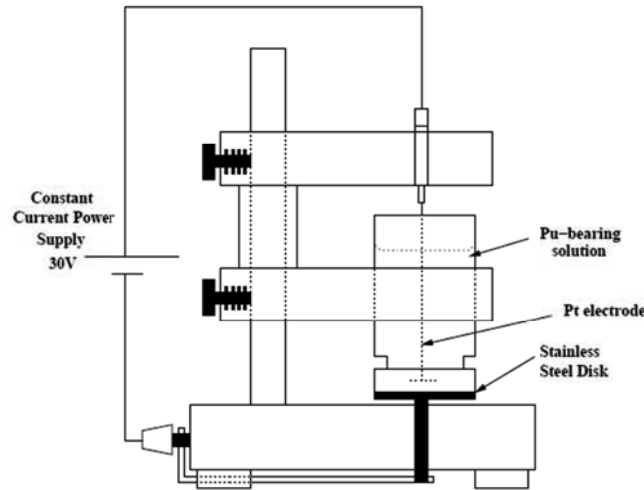
**Abbildung 29:** Links: Vermengung der Fe-Pu-Matrix mit Nb im Verhältnis 1 : 4; Rechts: AMS-Probenhalter.

## 6.5 $^{238}\text{Pu}$ -Bestimmung in Böden

Die Aufarbeitung von Bodenproben zur Untersuchung des Isotops  $^{238}\text{Pu}$  unterscheidet sich von der der anderen Plutonium-Isotope dahingehend, dass sich dieses Isotop nur durch die  $\alpha$ -Spektrometrie eindeutig nachweisen lässt. Wie eingangs bereits erwähnt, kommt  $^{238}\text{U}$  um ein Vielfaches häufiger in der Natur vor als das künstliche und seltene  $^{238}\text{Pu}$ . Die AMS ist aufgrund dessen nicht in der Lage, zwischen diesen beiden Isobaren zu differenzieren.

Eine ausführliche Anleitung zur Aufarbeitung von Bodenproben, Isolierung und elektrochemischen Deposition von  $^{238}\text{Pu}$  ist im Anhang 11.4.3 zu finden. Sie ist an eine bereits publizierte Arbeit (Wong 1971) angelehnt. Die Aufarbeitung ähnelt stark der Anleitung zur Isolierung von Plutonium aus Kapitel 6.4, jedoch mit dem Unterschied, dass aufgrund der Häufigkeitsverteilung wesentlich mehr Probenmaterial eingesetzt werden muss, um verwertbare Zählstatistiken zu erhalten. Da einzig und allein die verschiedenen Zerfallsenergien betrachtet werden, sei die saubere und dadurch aufwendige Abtrennung störender Nuklide mit ähnlichen Energien an dieser Stelle besonders hervorzuheben. Nuklide ähnlicher Energie interferieren im Spektrum, was eine eindeutige Peak-Zuordnung nicht erlaubt. Eine etablierte Methode zur Detektierung einzelner Nuklide ist die elektrochemische Deposition auf polierten Edelstahlplättchen nach säulenchromatographischer Abtrennung und anschließender Messung mittels  $\alpha$ -Spektrometrie. Hier sei auf weiterführende Literatur verwiesen (Talvitie 1972, Bajo und Eikenberg 1999, Martin 2004), welche die elektrische Abscheidung von Pu-Ionen beschreibt. Die Apparatur einer solchen Elektrolysezelle besteht aus einem Platindrahtgeflecht, das in die plutoniumhaltige Lösung getaucht ist und gleichzeitig als Anode fungiert, während die darunter liegende Edstahlscheibe als Kathode dient (Abbildung 30). Dieses galvanische Element wird mit 1 Ampere für 1 Stunde betrieben und bewirkt, dass die positiven Pu-Ionen sich dünn und homogen auf der Oberseite der

Scheibe ablagern (Everett 2009). Dadurch wird sichergestellt, dass die Selbstabsorption durch die Plutoniumatome gering und die Fläche unterm Detektor maximiert wird.



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle zur Abscheidung von Plutonium auf polierten Edelstahlplättchen (aus Everett 2009).

## 7. Ergebnisse

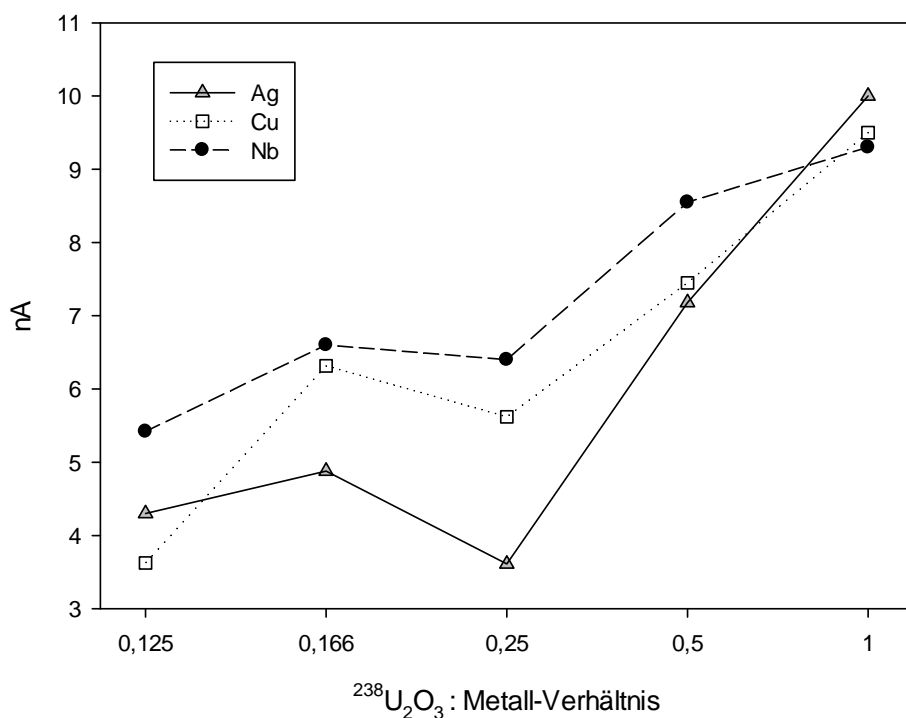
### 7.1 $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl als Vorbereitung zur Pu-Messung

Damit ein Plutonium-Ionenstrahl auf der Hochenergieseite im Detektor detektiert werden kann, müssen zunächst einmalig alle Maschinenparameter exakt für das Nuklid und dessen Isotope gefunden und eingestellt werden. Für die Justierung wurde, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, ein Pilotstrahl verwendet. Im Zuge der ersten Testserie mit  $^{238}\text{U}_2\text{O}_3$ -Targets wurde untersucht, inwieweit, in Bezug auf die Beimischung unterschiedlicher Metalle (Ag, Cu, Nb), eine Einflussnahme auf die Ionenausbeute der Quelle vorliegt. Bei der Untersuchung von Nukliden in der AMS wird stets ein anderes Metall beigemischt (Al, Cu, Ag, Nb etc.), um die elektrische Leitfähigkeit im Target zu erhöhen und den Quellen-Output aus dem Target zu strecken. Dadurch kann länger gemessen werden, was sich zugunsten der Zählstatistik auswirkt. Die gemittelten AMS-Ergebnisse sind in Tabelle 26 dargestellt.

**Tabelle 26:** AMS-Messergebnisse für den  $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahl für unterschiedliche Uran-Metall-Beimischungen.

Probe	Metall	$^{238}\text{U}_2\text{O}_3$ : Metall	Ionenstrom [nA] (nominell)	Probe	Metall	$^{238}\text{U}_2\text{O}_3$ : Metall	Ionenstrom [nA] (nominell)
U-009	Ag	1 : 1	10	U-015	Cu	1 : 6	6,1
U-001	Ag	1 : 2	8,3	U-016	Cu	1 : 6	6,5
U-002	Ag	1 : 2	6,1	U-017	Cu	1 : 8	3,5
U-003	Ag	1 : 4	4,2	U-018	Cu	1 : 8	3,8
U-004	Ag	1 : 4	3,0	U-029	Nb	1 : 1	9,3
U-005	Ag	1 : 6	4,2	U-021	Nb	1 : 2	8,6
U-006	Ag	1 : 6	5,6	U-022	Nb	1 : 2	8,5
U-007	Ag	1 : 8	4,0	U-023	Nb	1 : 4	5,4
U-008	Ag	1 : 8	4,6	U-024	Nb	1 : 4	7,4
U-019	Cu	1 : 1	9,5	U-025	Nb	1 : 6	6,8
U-011	Cu	1 : 2	7,6	U-026	Nb	1 : 6	6,4
U-012	Cu	1 : 2	7,3	U-027	Nb	1 : 8	5,6
U-013	Cu	1 : 4	5,0	U-028	Nb	1 : 8	5,2
U-014	Cu	1 : 4	6,2				

Die Stromstärken (nA) im Detektor sind nominell. Es zeichnet sich ein Trend hinsichtlich der Metallgehalte und des Ionenstroms ab. Höhere Uran-Metall-Verhältnisse liefern den höchsten Output (vgl. Abbildung 31).



**Abbildung 31:**  $^{238}\text{U}$ -Pilotstrom zur Einstellung aller notwendigen Maschinenparameter für die anschließenden Pu-Messungen. Aufgetragen sind die Ionenströme (nA) (aus zwei Einzelmessungen gemittelt) als Funktion der Uran-Metall-Mischungsverhältnisse.

Scheinbar hat die Wahl des Metalls (Ag, Cu, Nb) bei niedrigeren Verhältnissen keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Ionen-Ausbeute. Der Grund für den Ionenstrom-Einbruch beim Verhältnis 0,25 ist nicht abschließend geklärt. Ob dieser Trend auch für die Eisen-Plutonium-Matrix gilt, s. Kapitel 6.4, bedarf weiterer Versuchsreihen.

## **7.2 Bestimmung der $^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Konzentrationen von Nunataks im Queen Maud Land (Antarktis)**

Im Nachfolgenden werden die experimentellen Ergebnisse von zehn quarzhaltigen Gesteinsproben zur Altersdatierung zweier Nunataks in der Antarktis präsentiert. Wie eingangs erwähnt, wurden dieselben Proben mit zwei verschiedenen Aufarbeitungsmethoden von Altmaier et al. (2000) sowie Kohl und Nishiizumi (1992) behandelt. Diese werden differenziert voneinander dargestellt. Aus Tabelle 15 sind alle Koordinaten, Entnahmehöhe sowie Gesteinsdichten zu entnehmen. Diese Daten werden für die Altersbestimmung herangezogen.

### **7.2.1 $^{10}\text{Be}$ -Konzentrationen aus der Aufarbeitung nach Altmaier et al. (2000)**

Die  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Messungen erfolgten in diesem Fall an der AMS-Anlage der ETH/PSI-Zürich. Die Methode der Aufarbeitung folgte der Anleitung nach Altmaier et al. (2000). Die Proben wurden gegen den Standard S2007 mit einem Nominalwert von  $^{10}\text{Be}/\text{Be} = 30,8 \cdot 10^{-12}$  gemessen und normiert. Dieser Standard ist ein Sekundärstandard, der auf den älteren Hausstandard S555 (Kubik 2010) normalisiert wurde. Dieser basiert auf dem Material BEST433 (Kubik 2010). Die Ergebnisse sind Untergrund- und Blank-korrigiert. Die Unsicherheit des Standardnominalwerts beträgt  $\pm 2,5 \%$ <sup>19</sup>. Die Quarzeinwaagen beziehen sich auf die Einwaagen nach der Aufreinigung und Abätzung zur Entfernung von atmosphärisch anhaftendem Beryllium. Die Trägerzugaben erfolgten mit einer kalibrierten Eppendorf-Pipette. Der Pipettier- und Wägefehler wird mit 1 % abgeschätzt. Aufgrund der Untersuchungen von Merchel et al. (2008) hinsichtlich des niedrigen  $^{10}\text{Be}$ -Gehalts, wurde eine Be-Standardlösung mit  $1000 \mu\text{g Be} \cdot \text{g}^{-1}$  der Firma Scharlau verwendet.

---

<sup>19</sup> Internes Dokument: Messprotokoll.

Zur weiteren Überprüfung der Methode wurde Material des Dhurmsala-Meteorits parallel mit aufgearbeitet. Dessen  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnisse sind durch diverse Messungen an der Nuklearchemie Köln bestens bekannt und können als Indikatoren für eine korrekte und saubere Aufarbeitung herangezogen werden. Das Messergebnis des Dhurmsala Meteoriten ist Tabelle 27 zu entnehmen. Das Be-Isotopenverhältnis liegt in Bereich früherer AMS-Messergebnisse und spricht für eine erfolgreiche Aufarbeitung der Proben. Der Gesamt-Messfehler wird auf 7 % geschätzt, da die Laborbedingungen und Gerätschaften eventuelle Kreuzkontaminationen vermuten ließen. Für die Probe HWAP 1 konnte bei der Aufarbeitung keine Beryllium-Fraktion gewonnen werden. Der Beam-Strom für die Probe HWAP 5 war zu niedrig, um ein verwertbares AMS-Signal auslesen zu können.

**Tabelle 27:** Be-ETH-AMS-Messergebnisse der quarzhaltigen Gesteinsproben HWAP 2-10 (*Hendrik Wiesel Antarktis Proben*) sowie des aufgearbeiteten Meteoriten Dhurmsala aus der Aufarbeitungsmethode nach Altmair et al. (2000). Zum Vergleich sind Untersuchungsergebnisse des Meteoriten aus früheren Arbeiten aufgeführt, durchgeführt in der Abt. Nuklearchemie der Universität zu Köln von Sarafin und Herpers (SH) (nach Wiesel 2011).

Probe	Quarzeinwaage [g]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	<sup>9</sup> Be- Trägermenge [mg]	<sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be [10 <sup>-12</sup> ]	<sup>10</sup> Be 10 <sup>7</sup> [atms·g <sup>-1</sup> ]	<sup>10</sup> Be 10 <sup>6</sup> [atms·g <sup>-1</sup> ]	[%] <sup>10</sup> Be- Fehler
HWAP 2	23,201	2,60	1,001	31,570	9,093	6,365	7,0
HWAP 3	9,580	2,53	1,003	13,768	9,603	6,722	7,0
HWAP 4	4,120	2,46	0,998	4,426	7,177	5,024	7,0
HWAP 6	14,191	2,56	0,999	7,640	3,597	2,806	7,8
HWAP 7	8,552	2,70	1,001	3,123	2,440	1,708	7,0
HWAP 8	15,873	2,67	1,001	9,093	3,828	2,679	7,0
HWAP 9	11,894	2,63	1,000	4,932	2,771	2,106	7,6
HWAP 10	26,917	2,55	0,999	14,775	3,668	2,568	7,0
Dhurmsala	0,015	2,83	1,002	51,54	2358,99	70,776	3,0
SH 1720 <sup>20</sup>				54,58			
SH 1750				70,19			
SH 1800				53,35			
SH 1806				60,50			

Die aus den gewonnen Be-AMS-Daten berechneten Freilegungsalter (oder Expositionsalter) erfolgten in dieser Arbeit mittels des online zugänglichen Programms CRONUS-Earth (s. Tabelle 28). Zur Berechnung des  $^{10}\text{Be}$ -Expositionsalters wurde die Normierung S2007 (Kubik 2010) verwendet. Die Alter wurden dem Model nach Dunai (2001) entnommen. Die

<sup>20</sup> SH xxxx Probenbezeichnung AMS ETH intern.



Erosionsraten für ein angrenzendes Gebiet (Queen Maud Land, Antarktis, 10°-14° östlicher Länge, 70°-72° südlicher Breite) in der Nähe des Probenorts wurden mit  $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  abgeschätzt (Altmaier 2000). Diese Annahme wird von Brown et al. (1991), Nishiizumi et al. (1991) und Altmaier et al. (2010) gestützt. In Anlehnung an diese Arbeiten wird diese Erosionsrate ebenfalls angenommen. Es wurde ein Abschirmungsfaktor von eins gewählt. Für weitere Informationen bezüglich der Abschirmungsfaktoren sei auf weiterführende Literatur (Dunai 2010) verwiesen.

**Tabelle 28:**  $^{10}\text{Be}$ -Expositionsalter nach der Methode von Altmaier et al. (2000). Berechnung durch CRONUS-Earth; Modell nach Dunai (2001). Probendicke 4 cm; Abschirmungsfaktor 1; Erosionsrate  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Probe	Entnahmehöhe [m] ü. M.	$^{10}\text{Be}$ -Expositionsalter [Ma]	Zugehörigkeit
HWAP 6	2510	$0,875 \pm 0,156$	Nunatak 1 (Südseite)
HWAP 4	2606	$2,17 \pm 0,55$	Nunatak 1
HWAP 2	2628	$3,59 \pm 1,43$	Nunatak 1
HWAP 3	2652	$4,02 \pm 1,84$	Nunatak 1
HWAP 7	2316	$0,650 \pm 0,106$	Nunatak 2 (Nordseite)
HWAP 8	2333	$1,13 \pm 0,21$	Nunatak 2
HWAP 9	2347	$0,736 \pm 0,125$	Nunatak 2
HWAP 10	2368	$1,02 \pm 0,18$	Nunatak 2

### 7.2.2 $^{10}\text{Be}$ - und $^{26}\text{Al}$ -Konzentrationen aus der Aufarbeitung nach Kohl und Nishiizumi (1992)

Im Folgenden werden die Be- und Al-AMS sowie die ICP-OES-Messergebnisse der quarzhaltigen Gesteinsproben vorgestellt, die nach der Methode Kohl und Nishiizumi (1992) aufgearbeitet wurden (s. Tabelle 29). Alle Proben wurden auf dem 6 MV CologneAMS-Beschleuniger gemessen. Die Messergebnisse der Beryllium-Messungen wurden auf einen Nishiizumi-Standard mit einem nominellen Verhältnis von  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 6,32 \cdot 10^{-12}$  (Nishiizumi et al. 2007) normiert sowie Blank- und Untergrund-korrigiert. Aus dem Be-Blank mit einer Spike-Masse von 0,304 mg resultierte ein AMS- $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Isotopenverhältnis von  $2,393 \cdot 10^{-15}$ . Die Korrektur des Blankuntergrunds beträgt  $< 0,4 \%$  für die gemessenen Be- und Al-Atomzahlen. Die  $^{10}\text{Be}$ -Konzentrationsunsicherheiten resultieren aus den AMS-Messfehlern und dem abgeschätzten Laborfehler, die beide quadratisch in die Fehlerberechnung eingehen,

sowie einer 1 %igen Unsicherheit beim Wiegen und damit der Konzentration der  $^9\text{Be}$ -Trägerlösung.

**Tabelle 29:** Be-CologneAMS-Messergebnisse der quarzhaltigen Gesteinsproben HWAP 1-10 (ohne HWAP 5) aus der Aufarbeitungsmethode nach Kohl und Nishiizumi (1992).

Probe	gelöste Quarzmenge [g]	$^9\text{Be}$ - Trägermenge [mg]	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$	$^{10}\text{Be}$ $10^7 [\text{atms} \cdot \text{g}^{-1}]$	$^{10}\text{Be}$ $10^7 [\text{atms} \cdot \text{g}^{-1}]$ (s.d)	[%] $^{10}\text{Be}$ - Fehler
HWAP 1	1,648	0,3041	$3,686 \cdot 10^{-12}$	4,543	0,146	3,22
HWAP 2	12,346	0,3033	$4,965 \cdot 10^{-11}$	8,150	0,259	3,18
HWAP 3	8,692	0,3039	$3,609 \cdot 10^{-11}$	8,431	0,268	3,18
HWAP 4	2,345	0,3039	$7,182 \cdot 10^{-12}$	6,217	0,199	3,20
HWAP 6	4,351	0,3036	$6,202 \cdot 10^{-12}$	2,891	0,925	3,20
HWAP 7	0,603	0,3044	$6,583 \cdot 10^{-13}$	2,213	0,762	3,44
HWAP 8	12,556	0,3044	$2,106 \cdot 10^{-11}$	3,411	0,109	3,18
HWAP 9	12,989	0,3045	$1,565 \cdot 10^{-11}$	2,451	0,078	3,19
HWAP10	12,071	0,3044	$1,948 \cdot 10^{-11}$	3,282	0,105	3,19

Die Konzentration der zugefügten  $^9\text{Be}$ -Trägerlösung der Firma Scharlau beträgt  $1000 \mu\text{g Be} \cdot \text{g}^{-1}$ . In der nachfolgenden Tabelle 30 werden alle Al CologneAMS-Messdaten, die nach der Methode von Kohl und Nishiizumi (1992) aufgearbeitet wurden, vorgestellt.

**Tabelle 30:** Al-CologneAMS- und Al-ICP-OES-Messergebnisse aus der Aufarbeitungsmethode nach Kohl und Nishiizumi (1992).

Probe	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$	Al-Gehalt ICP [mg]	$^{26}\text{Al}$ $10^8 [\text{atms} \cdot \text{g}^{-1}]$	$^{26}\text{Al}$ [atms $\cdot \text{g}^{-1}$ ] (s.d.)	[%] $^{26}\text{Al}$ -Fehler
HWAP 1	$1,031 \cdot 10^{-11}$	1,767	2,465	$9,499 \cdot 10^6$	3,85
HWAP 2	$1,019 \cdot 10^{-10}$	2,017	3,716	$1,362 \cdot 10^7$	3,66
HWAP 3	$7,129 \cdot 10^{-11}$	2,148	3,932	$1,444 \cdot 10^7$	3,67
HWAP 4	$1,710 \cdot 10^{-11}$	1,625	2,643	$9,888 \cdot 10^6$	3,74
HWAP 6	$1,691 \cdot 10^{-11}$	1,875	1,626	$6,084 \cdot 10^6$	3,74
HWAP 7	$2,055 \cdot 10^{-12}$	1,680	1,274	$5,777 \cdot 10^6$	4,54
HWAP 8	$3,696 \cdot 10^{-11}$	2,482	1,631	$6,030 \cdot 10^6$	3,70
HWAP 9	$3,110 \cdot 10^{-11}$	2,608	1,394	$5,236 \cdot 10^6$	3,76
HWAP10	$4,583 \cdot 10^{-11}$	2,097	1,777	$6,541 \cdot 10^6$	3,68

Alle Aluminium-Messungen wurden auf einen Nishiizumi-Standard (Nishiizumi 2004) mit einem Isotopenverhältnis von  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 1,065 \cdot 10^{-11}$ - und  $1,818 \cdot 10^{-12}$ -Verhältnis normiert und korrigiert. Der Al-Blank mit einer Spike-Masse von 1,564 mg wies ein  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ -

Isotopenverhältnis von  $7,976 \cdot 10^{-15}$  auf. Die AMS-Fehler resultieren aus den AMS-Messunsicherheiten und dem abgeschätzten Laborfehler sowie einer 2 %igen Unsicherheit der Al-Massenbestimmung (intrinsisch + Träger). Der Gesamtgehalt an Aluminium (intrinsisch + Träger) wurde mittels ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma*, optische Emissions-Spektrometrie) nach der Standard Additionsmethode ermittelt. Aus der Probe HWAP 5 konnte in der chemischen Aufarbeitung keine Be- und Al-Fraktion gewonnen werden. Die aus den AMS-Daten berechneten Expositionsalter sind der nachfolgenden Tabelle 31 zu entnehmen. Wie zuvor wurden im CRONUS-Earth Programm das Modell nach Dunai (2001) verwendet.

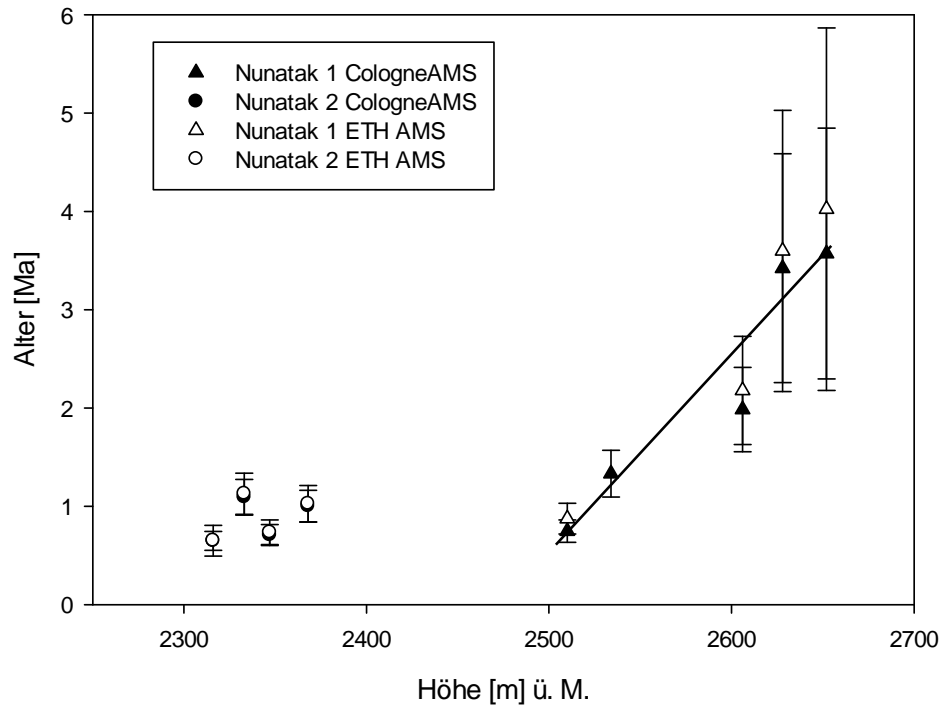
**Tabelle 31:** Be- und Al-Expositionsalter nach der Methode von Kohl und Nishiizumi (1992). Berechnung durch CRONUS-Earth online Programm; Modell nach Dunai (2001); Gesteinsdurchmesser 4 cm; Abschirmungsfaktor 1; Erosionsrate  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Probe	Entnahmehöhe [m] ü. M.	$^{10}\text{Be}$ -Expositionsalter [Ma]	$^{26}\text{Al}$ -Expositionsalter [Ma]	Zugehörigkeit
HWAP 6	2510	$0,748 \pm 0,111$	$0,725 \pm 0,131$	Nunatak 1 (Südseite)
HWAP 1	2534	$1,33 \pm 0,24$	$1,47 \pm 0,42$	Nunatak 1
HWAP 4	2606	$1,98 \pm 0,42$	$1,51 \pm 0,43$	Nunatak 1
HWAP 2	2628	$3,42 \pm 1,14$	Sättigung	Nunatak 1
HWAP 3	2652	$3,57 \pm 1,25$	Sättigung	Nunatak 1
HWAP 7	2316	$0,646 \pm 0,094$	$0,629 \pm 0,110$	Nunatak 2 (Nordseite)
HWAP 8	2333	$1,09 \pm 0,18$	$0,892 \pm 0,177$	Nunatak 2
HWAP 9	2347	$0,709 \pm 0,104$	$0,691 \pm 0,123$	Nunatak 2
HWAP 10	2368	$1,00 \pm 0,16$	$0,982 \pm 0,205$	Nunatak 2

Alle Gesteinsalter beider Aufarbeitungsmethoden stimmen innerhalb ihrer Fehler überein. Die im Mittel höheren Alter aller Proben, welche nach der Methode von Altmaier et al. (2000) aufgearbeitet wurden, resultieren aller Wahrscheinlichkeit nach aus noch verbliebenem atmosphärischem Beryllium.

Die Freilegungsalter beider Nunataks weisen einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Probenentnahmehöhe auf (s. Abbildung 32). Auffallend bei Nunatak 2 ist gegenüber dem ersten, dass bei den älteren Proben die Unsicherheiten sehr groß sind. Hier liegt offenbar der Fall vor, dass die Exposition der Gesteinsproben so lange von statten ging, dass sich Produktion und radioaktiver Zerfall im Gleichgewicht befinden. Dies tritt für  $^{10}\text{Be}$  nach etwa

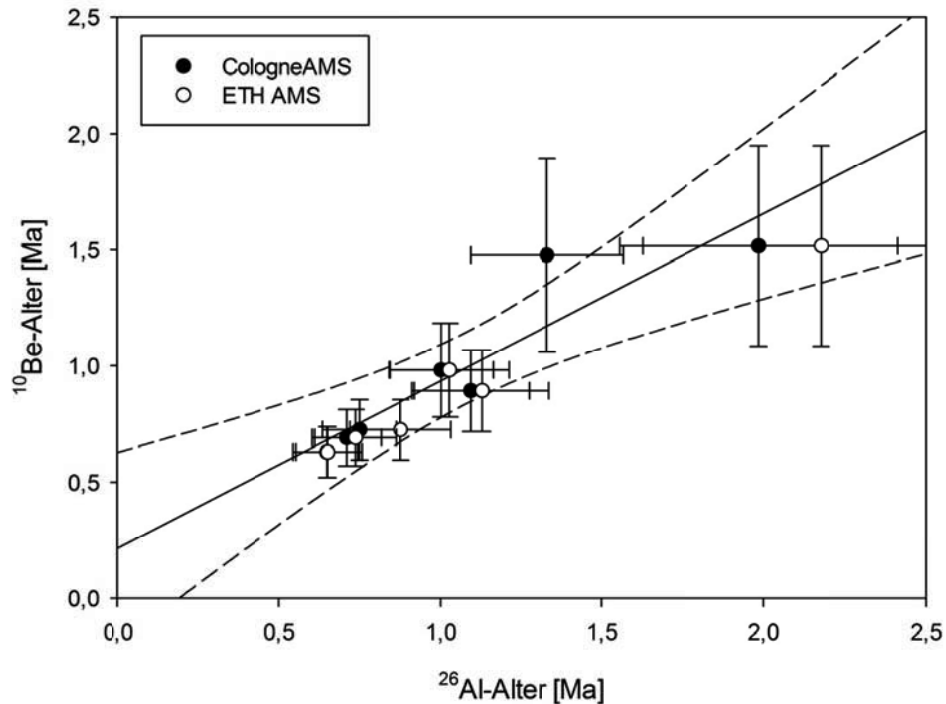
3 Halbwertszeiten auf und entspricht einem Expositionsalter von ca. 4,2 Ma. Proben, die in diesem Altersbereich und höher liegen, können keine exakten Expositionsalter mehr zugesprochen werden. Die Alter müssen vielmehr als Mindestwerte angesehen werden. Sie gelten als „gesättigt“. Dieser Fall liegt für Hwap 9 und Hwap 10 vor.



**Abbildung 32:**  $^{10}\text{Be}$ -Freilegungsalter als Funktion der Probenentnahmehöhe. Dargestellt sind alle AMS-Ergebnisse der CologneAMS und ETH AMS nach den Aufarbeitungsmethoden von Altmaier et al. (2000) und Kohl und Nishiizumi (1992).

Zur weiteren Verifizierung der unabhängig voneinander bestimmten Expositionsalter werden die  $^{10}\text{Be}$ - als Funktion der  $^{26}\text{Al}$ -Freilegungsalter aufgetragen. Falls keine Zwischenbedeckung eingetreten ist, sollten beide Freilegungsalter miteinander korrelieren. Diese lineare Abhängigkeit ist in Abbildung 33 deutlich zu sehen und ist das Resultat einer korrekten und sauberen Aufarbeitung der Gesteinsproben sowie einer fehlerfreien AMS-Messung.

Eine Zwischenbedeckung hätte zur Folge, dass die Produktion der in-situ gebildeten Nuklide unterbrochen wäre und die Nuklide entsprechend ihren Halbwertszeiten zerfallen würden. Aufgrund der kürzeren Halbwertszeit von  $^{26}\text{Al}$  gegenüber  $^{10}\text{Be}$  würde Aluminium schneller zerfallen, was zu einer rascheren Änderung in der Nuklidkonzentration im Gestein führen würde. Dadurch würden die Freilegungsalter verschoben werden und keine lineare Abhängigkeit mehr aufweisen.



**Abbildung 33:**  $^{10}\text{Be}$ -Freilegungsalter, berechnet aus den AMS-Messungen (CologneAMS und ETH AMS), die nach der Aufarbeitungsmethode von Altmaier et al. (2000) und Kohl und Nishiizumi (1992) präpariert wurden und als Funktion der  $^{26}\text{Al}$ -Freilegungsalter (nur CologneAMS) dargestellt sind. Alle aus den AMS-Messungen berechneten Freilegungsalter korrelieren innerhalb ihrer Fehler und innerhalb des 95 %igen Konfidenzintervalls.

### 7.3. Bestimmung der $^{137}\text{Cs}$ - und $^{239,240}\text{Pu}$ -Gehalte in den Agroökosystemen

#### Tweespruit, Kroonstad und Harrismith (Südafrika)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung zur Bodenerosion durch anthropogene Einflüsse in den drei Agroökosystemen Tweespruit, Kroonstad und Harrismith in Südafrika dargelegt. Hierzu wurden die  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{(238),239,240}\text{Pu}$ -Gehalte in den Ober- und Unterböden durch  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und Beschleuniger-Massenspektrometrie untersucht. Die Böden wurden volumengetreu bis in 20 cm Tiefe beprobt, so dass eine Durchmischung mit dem Pflug bis in diese Tiefe zu ähnlicher Aktivität von Ackerboden und Referenzfläche führt, es sei denn, es hat Erosion stattgefunden. Die Abnahme des Fallout-Eintrags wurde als Flächenaktivität in  $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$  angegeben. Somit können die Daten direkt miteinander verglichen werden. Aus der gemessenen Aktivität  $A$  pro Masse  $M$  ( $\text{mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) kann mittels der Bodendichte  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und der Probentiefe  $h$  (cm) die eingetragene Aktivität pro Fläche berechnet werden (vgl. Gleichung (18)).

$$A/M \cdot \rho \cdot h = A/F \quad [\text{Bq/cm}^2] \quad (18)$$

Die < 20 µm Bodenfraktion wurde aufgrund früherer Arbeiten gewählt, da Fallout-Nuklide primär an Korngrößen < 53 µm haften (Tamura 1976, He 1996, Poreba 2006, Harper und Tinnacher 2008). Alle  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivitäten sind zeitkorrigiert aufgenommen (s. Kapitel 11.1). Für Plutonium ist diese Korrektur aufgrund der langen Halbwertszeiten nicht von Nöten. Zwecks Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit wurden für die CologneAMS mehrheitlich Proben unabhängig voneinander aufgearbeitet und gemessen. Zusätzlich konnten einige Proben unabhängig von den CologneAMS-Messungen am Department of Nuclear Physics, ANU, Australien, aufgearbeitet und gemessen werden. Als Referenzmaterial für die Plutonium-Messungen an der ANU AMS diente ein CRM-20-Standard (*Certificated Reference Material*) mit bekannten nominellen Isotopenverhältnissen  $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu} = 0,954(2\%)$ ;  $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu} = 0,988(2\%)$ ;  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,966(1\%)$ . Als Referenzmaterial für die Pu CologneAMS-Messungen wurde ein Sekundär-Standard der ETH Zürich, CNA (*Centro Nacional des Aceleradores*) mit den Verhältnissen  $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu} = 0,281(2,1 \%)$ ,  $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu} = 0,534(2,4 \%)$  und  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,530(2,1 \%)$  verwendet. Dieser CNA-Standard ist auf den ETH Primär-Standard UK Pu 5/92138 normiert (UKAEA, Christl et al. 2013).

### 7.3.1 $^{137}\text{Cs}$ -Verlust der untersuchten Böden in den Agroökosystemen Tweespruit, Harrismith und Kroonstad

In allen drei Agroökosystemen wurden ausgewählte Bodenproben ( $n = 13$ ) mittels  $\gamma$ -Spektrometrie auf ihren  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalt hin untersucht. Für das Agroökosystem Tweespruit wurden  $n = 7$  Proben aus verschiedenen Ökosystemen gemessen, die zusammen einen Kultivierungszeitraum von 0-90 a wiedergeben. Die anderen Proben verteilen sich auf die beiden anderen Ökosysteme Harrismith und Kroonstad. Die Messergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zu finden und die Messergebnisse graphisch dargestellt (s. Abbildung 34). Wie aus den Tabellen und zu entnehmen, sind die  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivitäten für die Graslandschaften, die nachweislich keine Kultivierung erfahren haben, am höchsten und für die langjährig genutzten Standorte am niedrigsten. Es zeigt sich eine klare Korrelation und Abhängigkeit zwischen der Kultivierungsdauer und der Gehalte des eingetragenen Fallout-Nuklids  $^{137}\text{Cs}$ . Über einen Kultivierungszeitraum von 60 a kam es zu einem deutlichen Abtrag des Oberbodens, dessen Ursache vermutlich in der landwirtschaftlichen Nutzung zu suchen

ist. Zusätzlich zu den Oberböden (0-20cm) konnten zwei Proben aus dem Unterboden (20-40 cm) aus dem Agroökosystem Tweespruit zur Messung aufgearbeitet werden. Die gemessenen  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte lagen unterhalb der kritischen Nachweisgrenze des Detektors, was darauf schließen lässt, dass keine nennenswerte Tiefenverlagerung von  $^{137}\text{Cs}$  am Standort erfolgte.

**Tabelle 32:** Gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte im Oberboden für das Agroökosystem Tweespruit.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	Tiefe [cm]	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] <sup>§</sup>	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
TW0020	0	0-20	1,46	$1,92 \pm 0,12$	$56,1 \pm 3,50$
TW8020	8	0-20	1,50	$1,31 \pm 0,15$	$39,3 \pm 4,50$
TW12020	12	0-20	1,49	$1,03 \pm 0,09$	$30,7 \pm 2,68$
TW32020	32	0-20	1,57	$0,97 \pm 0,11$	$30,5 \pm 3,45$
TW40020	40	0-20	1,45	$0,83 \pm 0,09$	$24,1 \pm 2,61$
TW60020	60	0-20	1,56	$0,51 \pm 0,07$	$15,9 \pm 2,18$
TW90020	90	0-20	1,54	$0,49 \pm 0,09$	$15,1 \pm 2,77$

**Tabelle 33:** Gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte im Unterboden für das Agroökosystem Tweespruit.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	Tiefe [cm]	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] <sup>§</sup>	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
TW02040	0	20-40	1,53	$0,17^* \pm 0,14$	$5,20 \pm 4,28$
TW602040	60	20-40	1,72	$0,06^* \pm 0,16$	$2,06 \pm 5,50$

\*= Aktivität unter kritischer Nachweisgrenze des Detektors.

**Tabelle 34:** Gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte im Oberboden für das Agroökosystem Kroonstad.

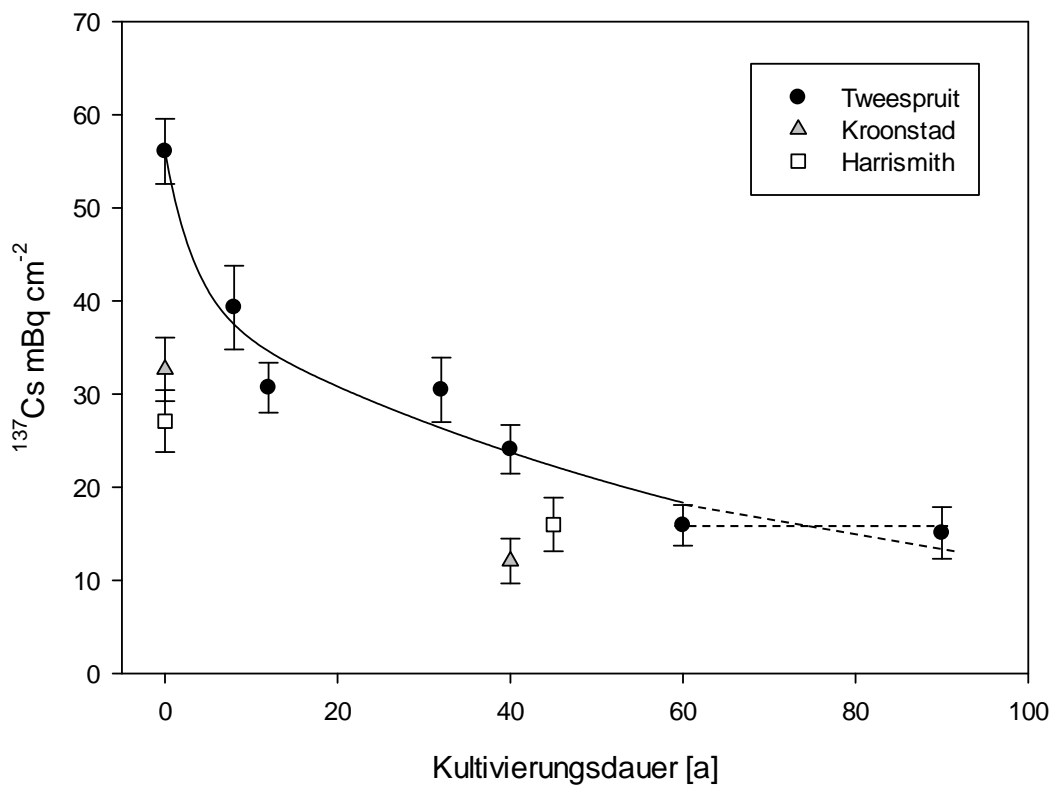
Probe	Kultivierungsdauer [a]	Tiefe [cm]	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] <sup>§</sup>	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
KR0020	0	0-20	1,42	$1,15 \pm 0,12$	$32,7 \pm 3,41$
KR40020	40	0-20	1,51	$0,40 \pm 0,08$	$12,1 \pm 2,42$

**Tabelle 35:** Gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte im Oberboden für das Agroökosystem Harrismith.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	Tiefe [cm]	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] <sup>§</sup>	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$^{137}\text{Cs}$ [ $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
HS0020	0	0-20	1,28	$1,06 \pm 0,13$	$27,1 \pm 3,33$
HS45020	45	0-20	1,31	$0,61 \pm 0,11$	$16,0 \pm 2,88$

<sup>§</sup> = aus (Lobe 2002).

Die graphische Darstellung der  $^{137}\text{Cs}$ -Messdaten des Oberbodens lässt sich mit einer bi-exponentielle Anpassung mit der Funktion  $f(t) = a \cdot \exp(-bt) + c \cdot \exp(-dt)$  mit  $a = 16,3 \pm 13,3$ ,  $b = 0,29 \pm 0,82$ ,  $c = 39,9 \pm 12,6$ ,  $d = 0,01 \pm 0,01$  und  $R^2 = 0,96$  beschreiben.



**Abbildung 34:**  $^{137}\text{Cs}$ -Abnahme ( $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) als Funktion der Kultivierungsdauer [a] für die drei Standorte Tweespruit, Kroonstad und Harrismith. Die zeitlich höher aufgelöste Datenreihe des Standortes Tweespruit ( $n = 7$ ) wird am besten durch eine bi-exponentielle Anpassung beschrieben. Die gestrichelte Linie zeigt den äquivalenten Fallout-Eintrag für alle Proben  $\geq 60$  a.

Eine bi-exponentielle Kurvenanpassung findet sich auch für den C- und N-Verlust in diesen Böden, wie in früheren Arbeiten bereits gezeigt wurde (Lobe et al. 2001, Lobe 2002, Lobe et al. 2005, Lobe et al. 2011). Auf diese Korrelation wird in Kapitel 8.2 weiter eingegangen.

Da für die Standorte Kroonstad und Harrismith jeweils nur zwei  $^{137}\text{Cs}$ -Messungen vorliegen, wird hier auf eine Anpassung verzichtet. Allerdings lässt sich für die Regionen Kroonstad und Harrismith die in Tweespruit gefundene Funktion in erster Annäherung übertragen. Eine detaillierte Betrachtung aller Standorte wird bezüglich des Verlusts von Plutonium in den Böden im Nachfolgenden untersucht.

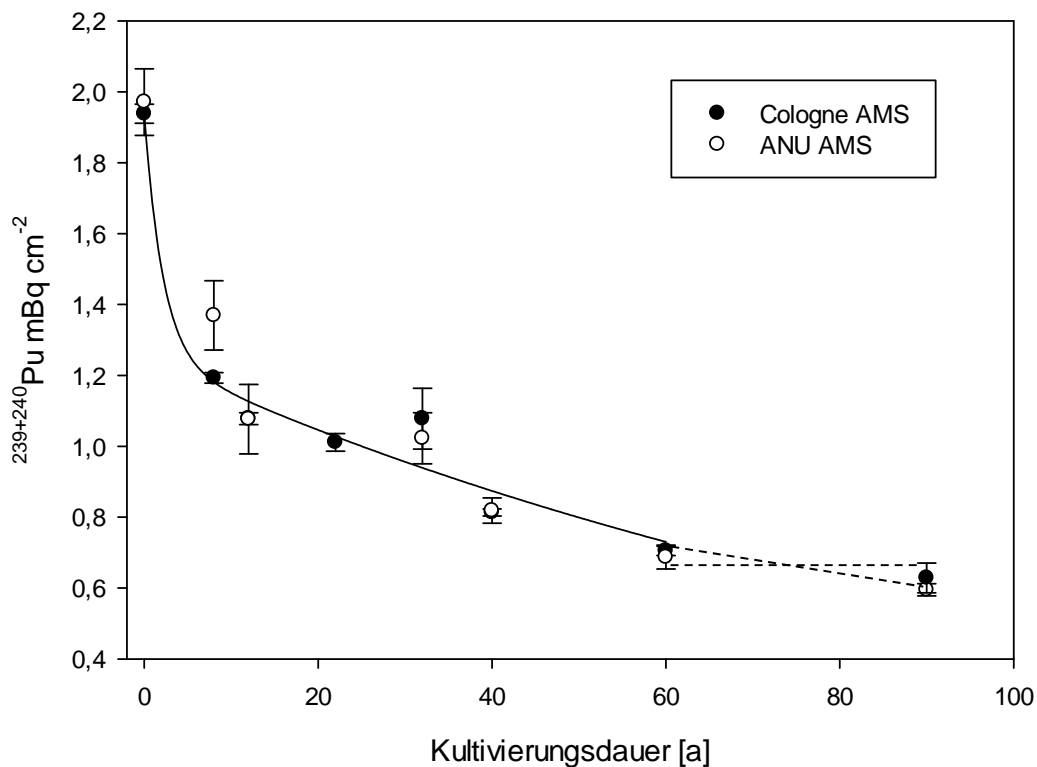
Der Eintrag sämtlicher Fallout-Nuklide, hier  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$ , in die Umwelt erfolgten erstmalig vor ca. 60 a. Aus diesem Grund sollte sich in allen Ökosystemen ein Gleichgewicht bei den Aktivitäten ab einer Kultivierungsdauer  $\geq 60$  a finden lassen. Diese Annahme erfüllt sich für die hier gefundenen  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivitäten (Tweespruit (TW) 60 a:  $15,9 \pm 2,18 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ , TW 90 a:  $15,1 \pm 2,77 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) (s. horizontal gestrichelte Linie in Abbildung 34). Die



Böden, die noch länger genutzt wurden, könnten damit vor dieser Zeit zwar Erosion erfahren haben, jedoch ist diese nicht mittels Fallout-Nuklide rekonstruierbar. Der Zeitpunkt  $t_1$  unserer Betrachtung liegt um 1963, mit Inkrafttreten des Kernwaffensperrvertrags.

### 7.3.2 $^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Tweespruit

Das Ergebnis der Untersuchung der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivität (s. Tabelle 36) für das Agroökosystem Tweespruit zeigt eine Abnahme, die sich, wie auch bei den vorangegangenen  $^{137}\text{Cs}$ -Messung, am besten durch eine bi-exponentielle Anpassung beschreiben lässt (s. Abbildung 35). Der graphischen Anpassung liegt der CologneAMS-Datensatz zugrunde. Zur Verifizierung der CologneAMS-Messdaten sind diesen noch zusätzlich die ANU-Messdaten gegenüber gestellt. Die bi-exponentielle Anpassung folgt der Funktion:  $f(t) = a \cdot \exp(-bt) + c \cdot \exp(-dt)$  mit  $a = 0,69 \pm 0,17$ ,  $b = 0,46 \pm 1,11$ ,  $c = 1,25 \pm 0,14$ ,  $d = 0,009 \pm 0,003$  und  $R^2 = 0,97$ . In dem Zeitraum von 0~12 a Kultivierung nimmt der Anteil von Plutonium im Oberboden von TW0:  $1,94 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  auf TW12:  $1,08 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  um ca. 50 % ab.



**Abbildung 35:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Abnahme im Oberboden des Agroökosystems Tweespruit als Funktion der Kultivierungsdauer. Ein Aktivitätsgleichgewicht stellt sich nach ca. 60 a ein.

## Ergebnisse

**Tabelle 36:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte im Oberboden im Agroökosystem Tweespruit, gemessen durch die CologneAMS und ANU AMS.

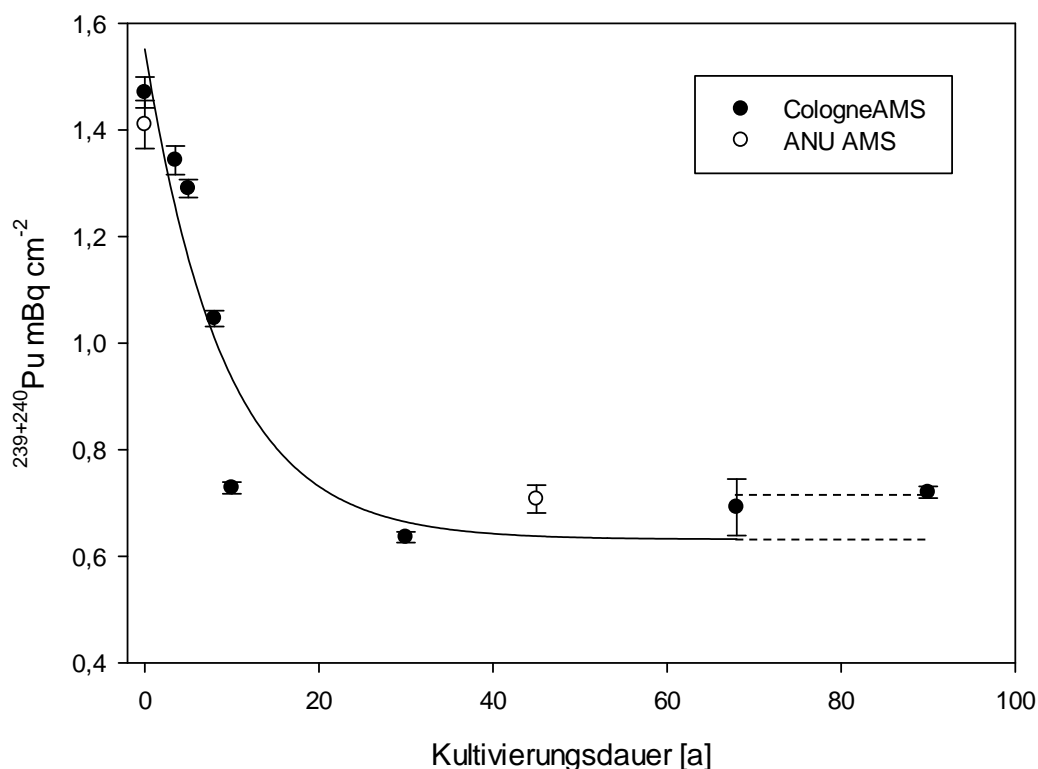
Tweespruit	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS	ANU AMS	CologneAMS	ANU AMS
		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·g <sup>-1</sup> ]		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>-2</sup> ]	
TW0 0-20.5 <sup>21</sup>		0,0657 ± 0,0010		1,92 ± 0,03	
TW0 0-20.6		0,0676 ± 0,0013		1,92 ± 0,04	
TW0 0-20.8		0,0658 ± 0,0014		1,98 ± 0,04	
TW0 (gemittelt)	0	0,0664 ± 0,0007	0,0675 ± 0,0032	1,94 ± 0,02	1,97 ± 0,09
TW8 0-20.6		0,0417 ± 0,0008		1,25 ± 0,03	
TW8 0-20.5		0,0396 ± 0,0010		1,19 ± 0,03	
TW8 0-20.8		0,0409 ± 0,0008		1,23 ± 0,02	
TW8 (gem.)	8	0,0407 ± 0,0005	0,0456 ± 0,0033	1,22 ± 0,02	1,37 ± 0,10
TW12 0-20.6		0,0359 ± 0,0009		1,07 ± 0,03	
TW12 0-20.5		0,0358 ± 0,0009		1,07 ± 0,03	
TW12 0-20.8		0,0369 ± 0,0009		1,10 ± 0,03	
TW12 (gem.)	12	0,0362 ± 0,0005	0,0361 ± 0,0033	1,08 ± 0,02	1,08 ± 0,04
TW22 0-20.9	22	0,0335 ± 0,0008		1,01 ± 0,02	
TW32 0-20.5		0,0343 ± 0,0009		1,08 ± 0,03	
TW32 0-20.6		0,0344 ± 0,0054		1,08 ± 0,17	
TW32 (gem.)	32	0,0340 ± 0,0027	0,0326 ± 0,0023	1,08 ± 0,09	1,02 ± 0,07
TW40 0-20.5		0,0269 ± 0,0006		0,78 ± 0,02	
TW 40 0-20.6		0,0290 ± 0,0006		0,84 ± 0,02	
TW40 0-20.8		0,0282 ± 0,0008		0,82 ± 0,02	
TW40 (gem.)	40	0,0280 ± 0,0004	0,0282 ± 0,0012	0,81 ± 0,01	0,82 ± 0,04
TW60 0-20.5		0,0228 ± 0,0007		0,71 ± 0,02	
TW60 0-20.6		0,0222 ± 0,0006		0,69 ± 0,02	
TW60 0-20.9		0,0228 ± 0,0008		0,71 ± 0,02	
TW60 (gem.)	60	0,0226 ± 0,0004	0,0220 ± 0,0011	0,71 ± 0,01	0,69 ± 0,03
TW90 0-20.9		0,0181 ± 0,0005		0,56 ± 0,02	
TW90 0-20.5		0,0204 ± 0,0014		0,63 ± 0,04	
TW90 0-20.7		0,0195 ± 0,0007		0,60 ± 0,02	
TW90 (gem.)	90	0,0193 ± 0,0005	0,0204 ± 0,0020	0,60 ± 0,02	0,63 ± 0,04

<sup>21</sup> TW = Tweespruit; die nachfolgende Zahl gibt die Jahre an Kultivierung an; 0-20 bezeichnet die Probentiefe in (cm) und .5-9 gibt die jeweilige Aufarbeitungsscharge an.

Für die Kultivierungsdauer 60 a und 90 a stimmen die AMS-Werte (CologneAMS und ANU AMS) innerhalb ihrer Fehler überein: TW60:  $0,71 \pm 0,01$  und  $0,69 \pm 0,03$   $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$  sowie TW90:  $0,60 \pm 0,02$  und  $0,63 \pm 0,04$   $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Insgesamt zeigen alle Datenpunkte der beiden AMS-Messungen (CologneAMS und ANU AMS) innerhalb einer Unsicherheit von  $1\sigma$  eine sehr gute Übereinstimmung (s. Tabelle 36). Die in beiden Labors erhaltenen Befunde sind damit konsistent. Bei Mehrfachmessungen sind die gemittelten Fallout-Einträge der jeweiligen Probengebiete verwendet worden. Die angegebenen Unsicherheiten resultieren aus den AMS-Messungen und liegen in der Größenordnung von ca. 3-6 %.

### 7.3.3 $^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Harrismith

Zur Validierung der Ergebnisse aus dem Agrarökosystem Tweespruit wurden die Pu-Isotopenverhältnisse auch in den beiden anderen Chronosequenzen Harrismith und Kroonstad bestimmt (s. Tabelle 37,38). Für das Agroökosystem Harrismith konnte, wie in Tweespruit auch, eine bi-exponentielle Anpassung als beste Annäherung für den Austrag des Fallout-Plutoniums aus dem Oberboden gefunden werden (s. Abbildung 36).



**Abbildung 36:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Abnahme im Oberboden des Agroökosystems Harrismith als Funktion der Kultivierungsdauer. Ein Aktivitätsgleichgewicht stellt sich nach ca. 60 a ein.

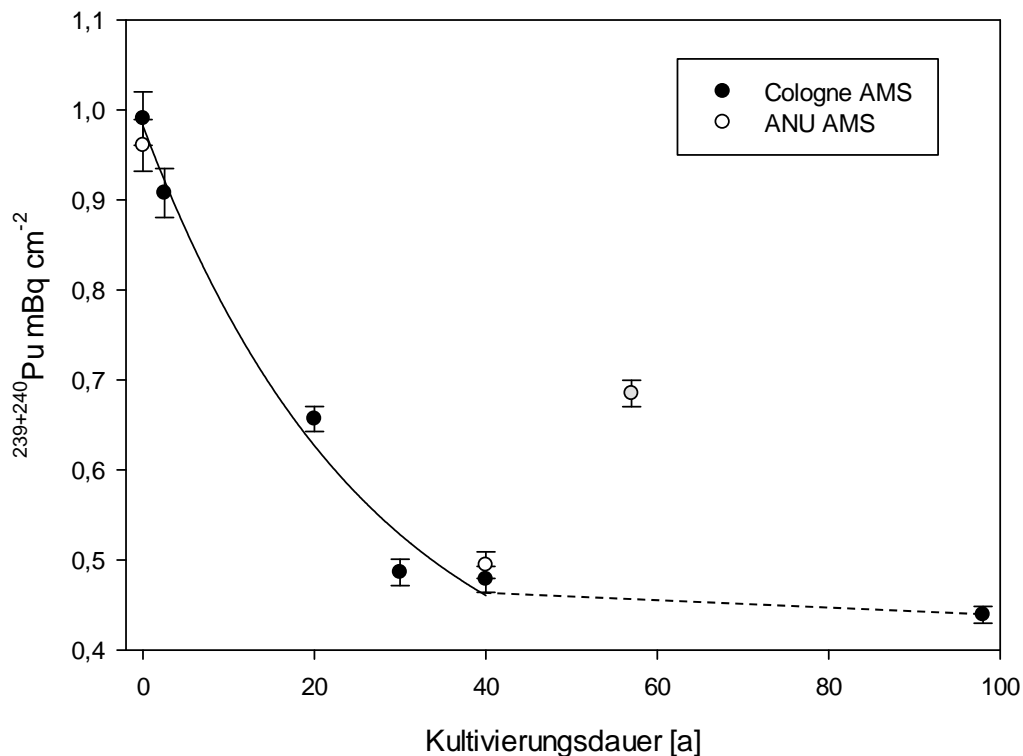
Dazu wurde der CologneAMS-Datensatz verwendet. Die Funktion folgt der Gleichung  $f(t) = a \cdot \exp(-bt) + c \cdot \exp(-dt)$  mit  $a = 0,92 \pm 0,45$ ,  $b = 0,11 \pm 0,08$ ,  $c = 0,63 \pm 0,46$ ,  $d = 3,23E-19 \pm 0,01$  und  $R^2 = 0,88$ . Der maßgebliche Verlust von Plutonium aus dem Oberboden findet in dem Zeitraum 0 ~10 a statt. Hier verringert sich die Plutoniumaktivität von HSO:  $1,47 \pm 0,03 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  auf HS10:  $0,72 \pm 0,01 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  um ca. 50 %. Für die Aktivitäten  $\geq 60$  a zeigt sich eine Übereinstimmung innerhalb der Fehler bei HS68:  $0,69 \pm 0,05 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  und HS90:  $0,72 \pm 0,01 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Die Ergebnisse beider AMS-Messungen (CologneAMS vs. ANU AMS) korrelieren innerhalb des Fehlers.

**Tabelle 37:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte im Oberboden im Agroökosystem Harrismith, gemessen durch die CologneAMS und ANU AMS.

Harrismith	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS $^{239+240}\text{Pu} [\text{mBq} \cdot \text{g}^{-1}]$	ANU AMS	CologneAMS $^{239+240}\text{Pu} [\text{mBq} \cdot \text{cm}^{-2}]$	ANU AMS
HS0 0-20.6	0	$0,057 \pm 0,001$	$0,0551 \pm 0,0018$	$1,47 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,05$
HS3,5 0-20.9	3,5	$0,052 \pm 0,001$		$1,34 \pm 0,03$	
HS5 0-20.7		$0,048 \pm 0,001$		$1,25 \pm 0,02$	
HS5 0-20.8		$0,051 \pm 0,001$		$1,32 \pm 0,02$	
HS5 (gem.)	5	$0,049 \pm 0,001$		$1,29 \pm 0,02$	
HS8 0-20.7		$0,037 \pm 0,001$		$0,95 \pm 0,02$	
HS8 0-20.8		$0,044 \pm 0,001$		$1,14 \pm 0,02$	
HS8 (gem.)	8	$0,040 \pm 0,001$		$1,05 \pm 0,01$	
HS10 0-20.7		$0,026 \pm 0,001$		$0,67 \pm 0,01$	
HS10 0-20.8		$0,030 \pm 0,001$		$0,78 \pm 0,02$	
HS10 (gem.)	10	$0,028 \pm 0,001$		$0,72 \pm 0,01$	
HS30 0-20.7		$0,025 \pm 0,001$		$0,63 \pm 0,01$	
HS30 0-20.9		$0,026 \pm 0,001$		$0,65 \pm 0,01$	
HS30 (gem.)	30	$0,026 \pm 0,001$		$0,64 \pm 0,01$	
HS45 0-20	45		$0,0270 \pm 0,0010$		$0,71 \pm 0,03$
HS68 0-20.9		$0,022 \pm 0,001$		$0,64 \pm 0,01$	
HS68 0-20.7		$0,026 \pm 0,001$		$0,74 \pm 0,10$	
HS68 (gem.)	68	$0,024 \pm 0,001$		$0,69 \pm 0,05$	
HS90 0-20.7		$0,019 \pm 0,001$		$0,73 \pm 0,02$	
HS90 0-20.9		$0,018 \pm 0,001$		$0,70 \pm 0,02$	
HS90 (gem.)	90	$0,019 \pm 0,001$		$0,72 \pm 0,01$	

### 7.3.4 $^{239+240}\text{Pu}$ -Verlust der untersuchten Böden im Agroökosystem Kroonstad

In Anlehnung an die beiden vorherigen Chronosequenzen Tweespruit und Harrismith sind für das Agroökosystem Kroonstad in Tabelle 38 alle AMS-Messungen wiedergegeben. Für die Reduzierung des Fallout-Plutoniums im Agroökosystem Kroonstad wird auch hier in Übereinstimmung mit den bereits diskutierten Agroökosystemen eine bi-exponentielle Anpassung gefunden, die der Funktion  $f(t) = a \cdot \exp(-bt) + c \cdot \exp(-dt)$  mit  $a = 0,67 \pm 6,54$ ,  $b = 0,03 \pm 0,28$ ,  $c = 0,31 \pm 6,56$ ,  $d = 6,21\text{E-}19 \pm 0,28$  und  $R^2 = 0,98$  folgt (s. Abbildung 37). Es liegt der CologneAMS Datensatz zugrunde. Eine Reduzierung der Fallout-Aktivität um ca. 50 % liegt nach ca. 30 a vor (KR0:  $0,99 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$ , KR30:  $0,49 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Dies ist ungefähr drei Mal so lang wie bei den beiden anderen Ökosystemen.



**Abbildung 37:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Abnahme im Oberboden des Agroökosystems Kroonstad als Funktion der Kultivierungsdauer. Ein Aktivitätsgleichgewicht stellt sich nach ca. 40 a ein.

Eine Aktivitäts-Übereinstimmung zwischen allen Einträgen  $\geq 60$  a Kultivierungsdauer geht aus der Anpassung hervor. Der Datenpunkt KR57 (grau) mit  $0,69 \pm 0,01 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  ist hier als Ausreißer zu sehen. Entgegen allen vorangegangenen Betrachtungen fällt dieser Punkt aus dem Verlauf heraus. Eine Erklärung hierfür könnte in einer Depositionsanomalie oder in einer falschen Angabe zur Kultivierungsdauer oder Nutzungsart, oder aber in einer nachträglichen

Probenkontamination gesehen werden, welche sich hier nicht nachvollziehen lässt. Weitere Ursachen für eine Verschiebung des Fallout-Eintrags ist dem Kapitel 8.5 zu entnehmen. Eine Kreuzkontamination während der Aufarbeitung ist auszuschließen, da die Proben zwei Mal unabhängig voneinander aufgearbeitet und gemessen wurden. Beide Messergebnisse liegen über dem zu erwartenden Wert innerhalb der bi-exponentiellen Anpassung. Die Messung der Probe KR57 wurde nicht in die Anpassung mit einbezogen. Eine Übereinstimmung aller Messungen von beiden AMS-Beschleunigern liegt innerhalb der Unsicherheit von  $\pm 1 \sigma$  vor. Der Datensatz für die obige Abbildung wurde der Tabelle 38 entnommen. Bei Mehrfachmessungen ist der Mittelwert aufgetragen.

**Tabelle 38:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte im Oberboden im Agroökosystem Kroonstad, gemessen durch die CologneAMS und ANU AMS.

Kroonstad	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS	ANU AMS	CologneAMS	ANU AMS
		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·g <sup>-1</sup> ]		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>-2</sup> ]	
KR0 0-20.6	0	0,0349 ± 0,0008	0,0338 ± 0,0015	0,99 ± 0,02	0,96 ± 0,04
KR2,5 0.20.9	2,5	0,0346 ± 0,0007		0,91 ± 0,02	
KR20 020.7		0,0237 ± 0,0007		0,66 ± 0,02	
KR20 0.20.9		0,0229 ± 0,0007		0,64 ± 0,02	
KR20 (gem.)	20	0,0233 ± 0,0005		0,65 ± 0,01	
KR30 020.7	30	0,0171 ± 0,0006		0,49 ± 0,02	
KR40 0-20.6	40	0,0158 ± 0,0003	0,0164 ± 0,0009	0,48 ± 0,01	0,49 ± 0,03
KR57 020.7		0,0238 ± 0,0007		0,73 ± 0,02	
KR57 0.20.9		0,0210 ± 0,0005		0,64 ± 0,02	
KR 57 (gem.)	57	0,0224 ± 0,0004		0,69 ± 0,01	
KR98 020.7		0,0146 ± 0,0005		0,43 ± 0,02	
KR98 0.20.9		0,0144 ± 0,0004		0,43 ± 0,01	
KR98 (gem.)	98	0,0145 ± 0,0003		0,43 ± 0,01	

### 7.3.5 $^{239+240}\text{Pu}$ -Eintrag im Unterboden (20-40 cm)

Trotz der sehr geringen  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitäten im Unterboden gegenüber dem Oberboden der Graslandschaften, konnten einige solcher Bodenproben aus Tweespruit ( $n = 5$ ) und Harrismith ( $n = 2$ ) gemessen werden. Aufgrund der geringen Konzentration war die Zählrate der Messung entsprechend niedrig und die Unsicherheit hoch. Somit kann den Ergebnissen keine exakte Aussage zugesprochen werden. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass eine nennenswerte Verlagerung des Plutoniums in die Unterböden (0-20cm  $\rightarrow$  20-40 cm) stattgefunden hat. Die Einzelmessungen aus den Agroökosystemen Tweespruit und Harrismith streuen um einen Mittelwert von ca.  $0,10 \pm 0,01 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Tweespruit, CologneAMS) und ca.  $0,17 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Tweespruit, ANU AMS) sowie ca.  $0,08 \pm 0,02 \text{ mBq} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Harrismith, ANU AMS) (vgl. Tabelle 39). Relativ zum jeweiligen Oberboden der Graslandschaften befinden sich im Mittel lediglich 5-8 % der gesamten Aktivitätsmenge im Unterboden. Dies bestärkt die zu Anfang aufgeführte Annahme, dass in den Unterböden weniger als 10 % des Gesamteintrags vorliegt und keine vertikale Verschiebung des Plutoniums eingetreten ist.

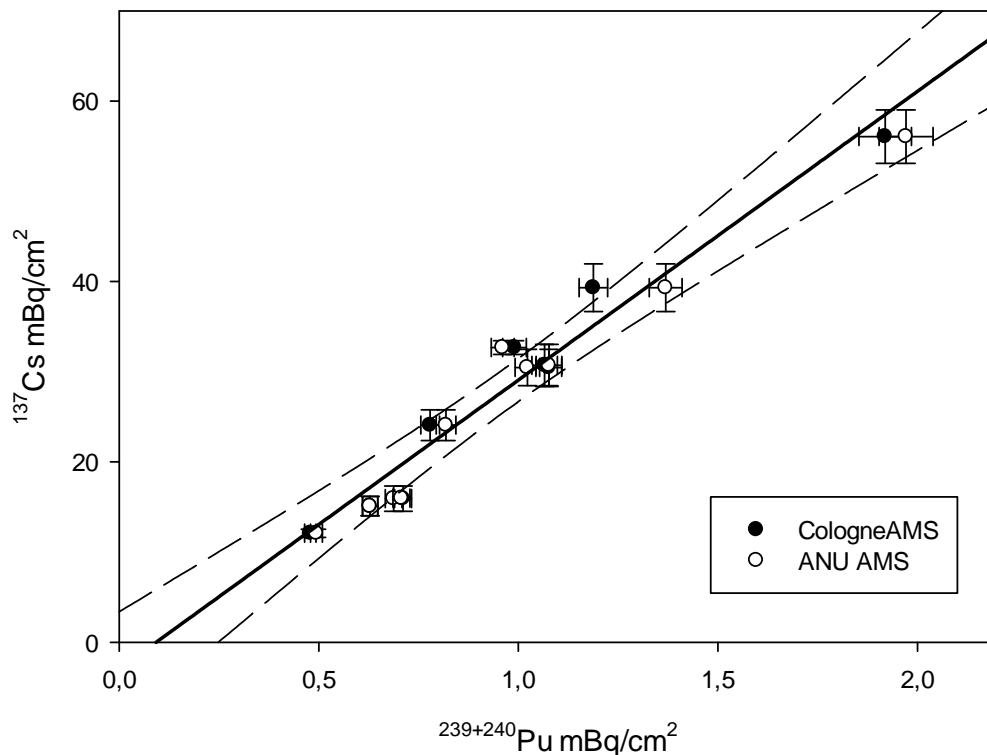
**Tabelle 39:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte im Unterboden der Agroökosysteme Tweespruit und Harrismith, gemessen durch die CologneAMS und ANU AMS.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS	ANU AMS	CologneAMS	ANU AMS
		$^{239+240}\text{Pu}$ [ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ]		$^{239+240}\text{Pu}$ [ $\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	
TW0 20-40	0	$0,0041 \pm 0,0010$		$0,13 \pm 0,03$	
TW0 20-40	0	$0,0033 \pm 0,0002$		$0,10 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,02$
TW32 20-40	32	$0,0029 \pm 0,0002$		$0,08 \pm 0,01$	
TW40 20-40	40	$0,0088 \pm 0,0010$		$0,27 \pm 0,04$	
TW60 20-40	60	$0,0048 \pm 0,0011$		$0,16 \pm 0,04$	
HS0 20-40	0			$0,06 \pm 0,01$	
HS45 20-40	45			$0,10 \pm 0,04$	

### 7.3.6 $^{137}\text{Cs}$ und $^{239+240}\text{Pu}$ als Umwelttracer

Das Vorkommen von  $^{137}\text{Cs}$  in der Umwelt resultiert, wie oben in Kapitel 3.3 ausgeführt, aus der Spaltung von Uran und Transuranen, vornehmlich aus  $^{233,235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$ . Aufgrund dessen liegen beide Nuklide nebeneinander in der Natur vor. Da die Halbwertszeit entsprechend lang, die chemische Affinität zum Bindungspartner (Bodenpartikel und dessen Größe) auf der

Erdoberfläche ähnlich und der zeitliche Eintrag von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239,240}\text{Pu}$  gleich sind, sollten die Aktivitäten dieser beiden Nuklide in den Bodenproben in Beziehung zueinander stehen. Diese Notwendigkeit ist maßgeblich, um beide Nuklide als Umwelttracer heranziehen zu können. Um diese Korrelation aufzuzeigen, werden in Abbildung 38 alle Messungen aufgetragen, bei denen sowohl eine  $^{137}\text{Cs}$  als auch eine  $^{239+240}\text{Pu}$ -Messung vorliegt. Hierzu werden die  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivitäten als Funktion der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitäten aufgetragen. Dazu wurde der CologneAMS-Datensatz<sup>22</sup> verwendet. Zur Kontrolle sind zusätzlich auch die ANU AMS-Messungen mit aufgeführt. Trotz der geringeren Messzeit von 15 min bis 1,5 Std auf der AMS gegenüber den Cäsium-Messungen von  $\geq 1$  Woche weisen die Plutoniumwerte einen signifikant kleineren Fehler auf.



**Abbildung 38:**  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität als Funktion der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivität in  $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$  mit linearer Anpassung und 95 % Konfidenzintervall.

Für die lineare Anpassung gilt:  $y = ax + b$  mit  $a = 30,9 \pm 2,1$ ,  $b = -2,8 \pm 2,3$ ,  $R^2 = 0,96$ . Die  $^{137}\text{Cs}$  vs.  $^{239+240}\text{Pu}$ -Daten zeigen innerhalb der Unsicherheit von  $1\sigma$  eine sehr gute Übereinstimmung. Somit kann  $^{239+240}\text{Pu}$  als Alternative zu  $^{137}\text{Cs}$  als Umwelttracer herangezogen werden. Darüber hinaus können beide Nuklide für ergänzende oder gegenseitige Verifizierung von Proben genutzt werden.

<sup>22</sup> Aus Tabelle 32, 34, 35, 36, 37 und 38.



Aufgrund der aufgeführten Korrelation lassen sich Quelleninformationen gewinnen. Die globalen Fallout- $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnisse sind bekannt und liegen zwischen  $\sim 25$ -32 (Everett 2009),  $30,0 \pm 4,1$  (Mitchell et al. 1990),  $33,9 \pm 5,7$  (Kim et al. 1998). Das aus der oben angegebenen Geradengleichung erhaltene  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnis von 30,9 liegt innerhalb der angegebenen Literaturwerte. Sowohl Plutonium als auch Cäsium kann dem globalen Fallout zweifelsfrei zugesprochen werden, was die Nutzung als Umwelttracer zur Überprüfung von Erosionsraten im langwirtschaftlichen Bereich erneut untermauert

**Tabelle 40:**  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse ausgewählter Bodenproben aus den Agroökosystemen Tweespruit, Kroonstad und Harrismith.

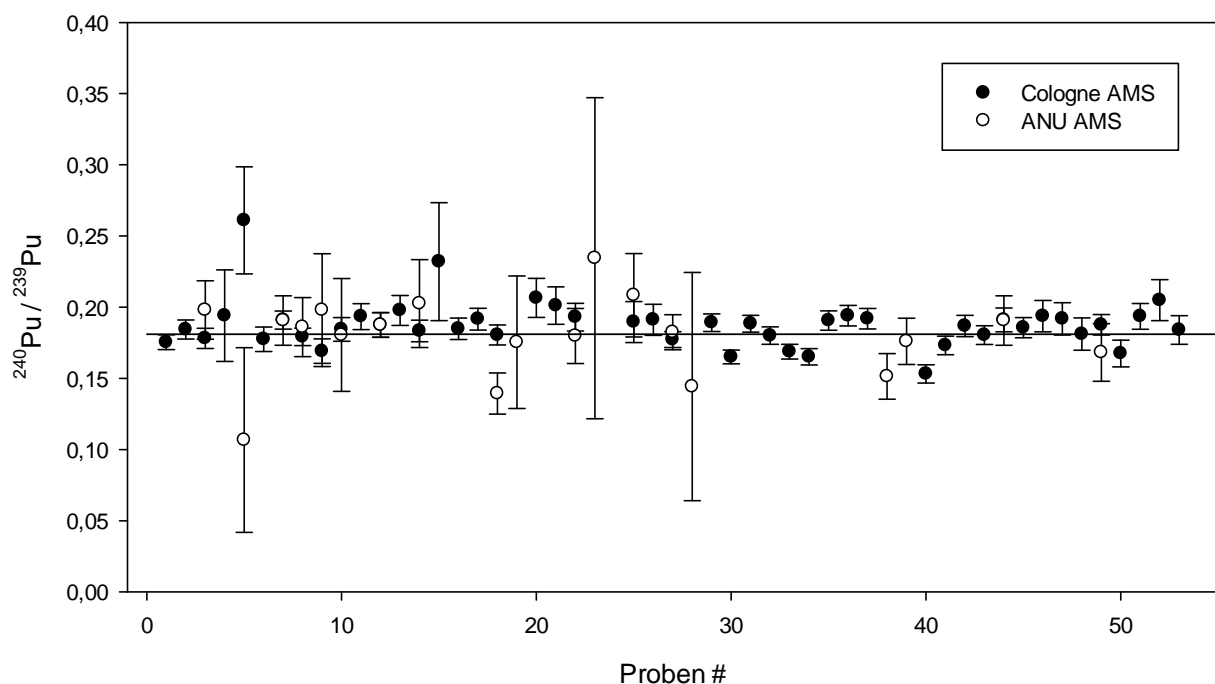
Probe	$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$
TW0020	$28,9 \pm 1,75$
TW8020	$32,9 \pm 2,25$
TW12020	$28,5 \pm 1,34$
TW32020	$28,3 \pm 1,72$
TW40020	$29,0 \pm 1,31$
TW60020	$22,6 \pm 1,09$
TW90020	$25,4 \pm 1,38$
KR0 020	$32,9 \pm 1,71$
KR40 020	$25,2 \pm 1,21$
HS0 020	$18,5 \pm 1,67$
HS45 020	$22,6 \pm 1,44$
gemittelt	$26,8 \pm 0,47$

### 7.3.7 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in Böden

Es muss sichergestellt werden, dass es sich um einen Fallout-Eintrag handelt, um Plutonium alleine als Umwelttracer zur Untersuchung von Erosionsraten heranziehen zu können. Denn nur dann kann von einem bekannten Zeitpunkt,  $t_0^{23}$ , des Eintrags ausgegangen werden (s. Kapitel 3.2.7). Würden immer wiederkehrende Einträge stattfinden, wäre in diesem Fall keine Zeitreihe (Erosion) messbar. Eine Möglichkeit zur Identifizierung der Quelle ist die Betrachtung der eingangs erwähnten Isotopenverhältnisse  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ . Handelt es sich um Fallout-Plutonium, so muss das Pu-Isotopenverhältnis um  $\sim 0,18$  streuen (Hardy 1973, Krey 1976, Kelley et al. 1999). Die aus Tabelle 46 im Anhang 11.2.1 entnommen

<sup>23</sup> Erster Kernwaffentest: 16. Juli 1945, Trinity-Test, 21 kT, oberirdisch, New Mexico, USA.

Isotopenverhältnisse aller AMS-Bodenmessungen sind in Abbildung 39 graphisch dargestellt. Der Mittelwert aller auf der CologneAMS gemessenen Proben ( $n = 54$ ) beträgt  $0,181 \pm 0,001$ . Der Mittelwert aller ANU AMS-Messungen ( $n = 20$ ) beträgt  $0,176 \pm 0,005$ . Innerhalb der Fehler stimmen die Ergebnisse beider Untersuchungsreihen überein. Die Mittelwerte sind mit  $1/\sigma^2$  gewichtet. Die hohen Fehlergrenzen stammen von tiefen Proben, in denen kaum Plutonium vorzufinden war. Folglich ist Fallout in der Tat die Hauptquelle für den Pu-Eintrag, d.h. es handelt sich hier um ein Pulssignal, welches vor allem aus den oberirdischen Kernwaffentests stammt und scheinbar nicht von anderen Signalen überlagert wurde. Das Fallout-Signal geht bis Mitte der 60er Jahre zurück.



**Abbildung 39:**  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse aller Bodenproben, gemessen auf der CologneAMS und ANU AMS.

### 7.3.8 $^{238}\text{Pu}$ -Eintrag in Böden

Neben der Untersuchung von Fallout-Plutonium und Cäsium wurde ferner der  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt in drei Oberböden mittels  $\alpha$ -Spektrometrie untersucht. Die Ergebnisse leisten einen Beitrag zur Untersuchung der globalen Deposition von  $^{238}\text{Pu}$  in die Umwelt. Hierzu wurden die drei Oberböden der Ökosysteme Tweespruit (0 a Kultivierung), Harrismith (0 a) und Kroonstad (0 a) am CSIRO aufgearbeitet und untersucht (s. Tabelle 41). Die Ergebnisse zeigen, dass in Analogie zu den Cs- und Pu-Ergebnissen, der insgesamt höchste Eintrag im Agroökosystem Tweespruit stattgefunden hat. Die geographischen Gegebenheiten für diesen Standort

scheinen für die Deponierung von Fallout-Nukliden günstiger gelegen zu sein. Des Weiteren weisen die Werte einen typischen Konzentrationsbereich für das Isotop auf (Hardy et al. 1972). Aufgrund der niedrigen vorliegenden Konzentrationen betrug die Messzeit > 1 Woche. Die AMS benötigt für die Messung der massenschwereren Pu-Isotope hierfür < 1 h und der Fehler liegt bei etwa 1/10 gegenüber der Bestimmung mittels der  $\alpha$ -Spektrometrie.

**Tabelle 41:**  $\alpha$ - $^{238}, ^{239+240}\text{Pu}$ -Messergebnisse der Oberböden mit 0 a Kultivierung aus den Agroökosystemen Tweespruit, Kroonstad und Harrismith.

Probe	$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·g <sup>-1</sup> ]	$^{238}\text{Pu}$ [Bq·g <sup>-1</sup> ]	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{137}\text{Cs}/^{238+239+240}\text{Pu}$
TW0	0,083 ± 0,0040	0,008 ± 0,002	0,10 ± 0,02	25,7 ± 2,47
KR0	0,059 ± 0,0050	0,005 ± 0,002	0,08 ± 0,04	20,2 ± 2,71
HS0	0,053 ± 0,0035	0,006 ± 0,002	0,11 ± 0,03	21,3 ± 2,95

### 7.3.10 Methodenoptimierung

Die Isolierung von Plutonium aus Umweltproben folgte der Methode von Priest et al. (1999) und Everett (2009). Der Schlüsselschritt dieser Methode ist die Extrahierung von Plutonium aus den Bodenproben und der damit einhergehenden Überführung des Metalls in eine gelöste Form (8 M HNO<sub>3</sub>) zur anschließenden Abtrennung durch Säulenchromatographie und Messung mittels AMS. Hier sollte untersucht werden, welche quantitative Zunahme eine längere Auslaugung, gegenüber der Methode nach Everett et al. (2009) mit sich bringt. Dabei wurden die bereits ausgelaugten Bodenproben erneut mit 8 M HNO<sub>3</sub> versetzt, um den Rest-Pu-Gehalt zu isolieren und zu messen. Anhand der Detektor-Zählraten der jeweiligen Plutonium-Isotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  können Aussagen über den verbliebenden Gehalt in den ausgelaugten Proben getroffen werden, indem auf die Zählraten nach der ersten Auslaugung normiert wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe sowie die Ergebnisse von Everett et al. (2009) (HR050xx) sind in Tabelle 42 gegenüber gestellt. Es zeigt sich eine signifikant höhere Ausbeute bzw. niedrigerer Restgehalt in den Bodenproben nach längerem Auslaugen sowie einer Erhöhung des Säurevolumens bei den Messungen von Everett et al. (2009). Die höheren  $^{242}\text{Pu}$ -Zählraten von HR050xx resultieren aus den quantitativ höheren Zugabe an  $^{242}\text{Pu}$ -Spikelösung.

**Tabelle 42:** AMS-Ausbeute über den verbliebenen Plutoniumgehalt nach erster und erneuter Auslaugung.

Probe	Beschreibung	<sup>239</sup> Pu-Zählungen <sup>24</sup>	<sup>240</sup> Pu-Zählungen	<sup>242</sup> Pu-Zählungen
TW0 0-20	1.Auslaugung (100 %)	1120	168	3741
TW0 0-20re <sup>25</sup>	2.Auslaugung (Rest Pu)	27 (2,5%)	5 (2,9 %)	162 (4,5 %)
HS0 0-20	1.Auslaugung	467	142	3746
HS0 0-20re	2.Auslaugung	29 (6 %)	7 (5 %)	126 (3,5 %)
KR0 0-20	1.Auslaugung	251	78	3681
KR0 0-20re	2.Auslaugung	5 (2 %)	4 (5 %)	125 (4 %)
HR05038	1.Auslaugung (100 %)	771	-	12924
HR05038 re	2.Auslaugung (Rest Pu)	128 (17 %)	-	1907 (15 %)
HR05017	1.Auslaugung (100 %)	264	-	11935
HR05017 re	2.Auslaugung (Rest Pu)	60 (23 %)	-	2436 (20 %)
HR05001	1.Auslaugung (100 %)	662	-	19413
HR05001 re	2.Auslaugung (Rest Pu)	93 (14 %)	-	2982 (15 %)

## 8. Diskussion

### 8.1 Rekonstruktion der Eisbedeckungsgeschichte zweier Nunataks im Queen Maud Land, Antarktis

#### *Bemerkungen zur Vereisungsgeschichte in der Antarktis*

Die Antarktis hat eine Kontinentfläche von ca. 14 Millionen km<sup>2</sup>, deren durchschnittliche Eisbedeckung 2.500 m mächtig ist. Auf dem Festland sind ca. 30 Millionen km<sup>3</sup> Festeis gebunden. Dieser ausgedehnte Eisschild, welcher die Antarktis großflächig überzieht, kann als Klimaarchiv angesehen werden (Australian 2011).

Die Entwicklung der Mächtigkeit des Eisschildes in der Antarktis wird von unzähligen klimatischen Faktoren bestimmt. Durch die Rekonstruktion der regionalen Klimageschichte können Klimazyklen verfolgt und Zukunftsprognosen/-szenarien ermöglicht werden. Darüber hinaus können Klimadaten verschiedener Messungen verifiziert werden. Dies führt zur

<sup>24</sup> Zählereignisse im Detektor (AMS).

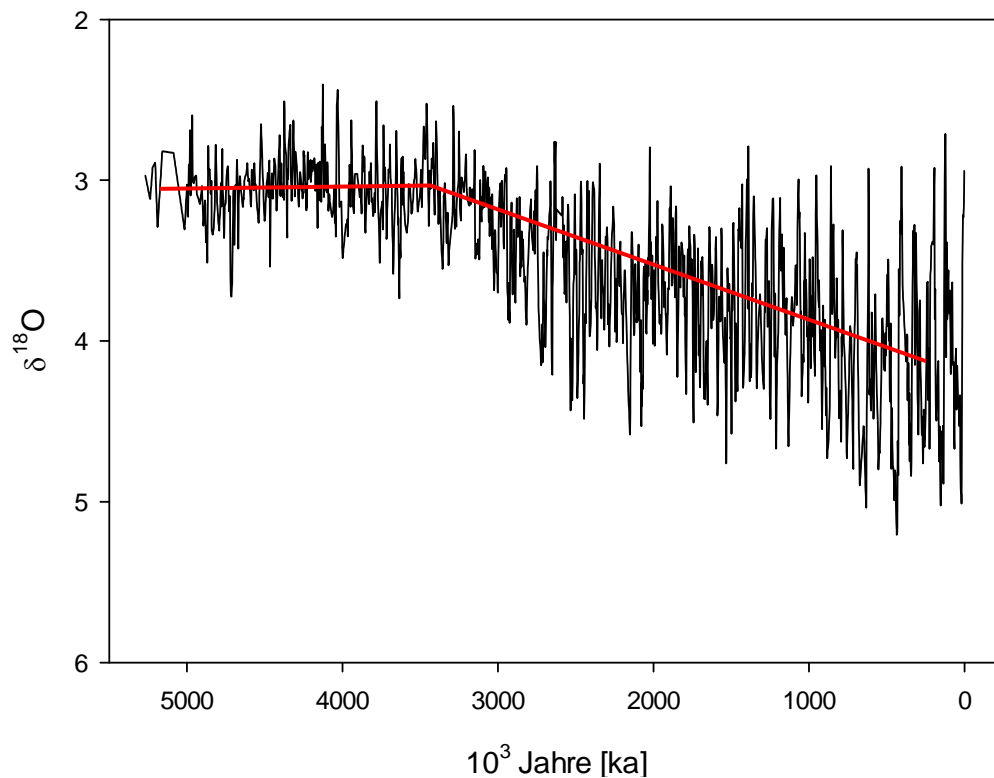
<sup>25</sup> re = zweite Auslaugung der Bodenprobe (released).

Verbesserung von Klimamodellen und möglicherweise auch zu einem besseren Verständnis unseres Klimas.

Die Vereisungsgeschichte des Queen Maud Land ist noch recht unerforscht. Untersuchungen im Victoria-Land (Antarktis) geben Hinweise, dass während des letzten Glazials etliche Seitenmoränen abgelagert wurden, die mehrere hundert Meter über dem derzeitigen Eisstand verlaufen. Im Queen Maud Land befinden sich die Seitenmoränen nur geringfügig ( $< 30$  m) über dem derzeitigen Eisstand und weisen in dieser Region auf eine lediglich moderate Erhöhung des Eisstandes während des letzten Glazials hin. Die Region 100 km südlich des Wohlthat-Massivs ist noch nahezu unerforscht.

Es wird derzeit allgemein angenommen, dass zumindest große Teile der Antarktis zu Beginn des Pliozäns (Beginn vor 5,2 Ma, Ende vor 1,6 Ma) einer weitaus höheren Eisbedeckung unterlagen. Dieses konnte vornehmlich aus Feldbefunden im Victoria-Land abgeleitet werden (Mayewski 1975, Mercer 1978, Denton 1984, Höfle et al. 1992). Die Großvereisung war demnach vor ca. 4 Ma beendet.

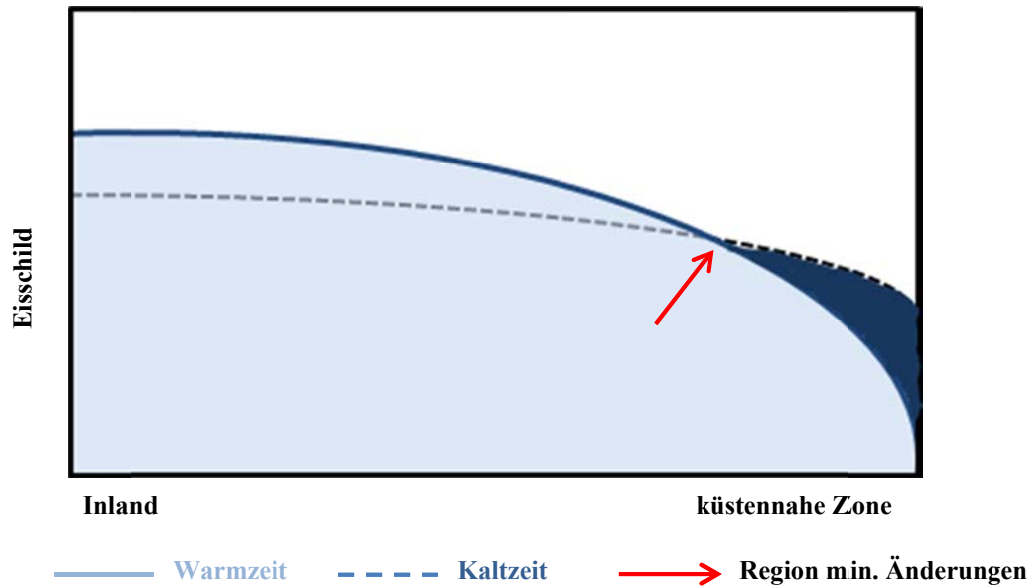
Ausdehnung und Mächtigkeit des ostantarktischen Eisschildes während des oberen Mio- und Pliozäns sind seit langem Gegenstand intensiver und kontroverser wissenschaftlicher Diskussion. Während eine Schule von einem weitgehend stabilen, durch Klimawandel nur moderat in seiner Form beeinflussten Eisschild ausgeht, hier sei im Wesentlichen die *Giant Ice Sheet-Hypothese* (Mayewski 1975, Denton 1984) genannt, wurde auch die alternative Vorstellung von einer stark variablen Eisausdehnung bis hin zu einem temporären, partialen Abschmelzen postuliert, wie sie in der *Webb-Harwood-Hypothese* (Webb et al. 1984) beschrieben wird. Eine Zusammenfassung der kontroversen Ansichten findet sich in der Literatur (Webb und Harwood 1991). Letztlich ist diese Kontroverse bis heute nicht geklärt, wenn auch mehrheitlich von einem weitgehend stabilen Eisschild ausgegangen wird. Die Ergebnisse der Andrill-Bohrung auf dem Eisschelf der Ross See (Naish 2009) zeigen wiederholte Phasen von Eisvorstößen verbunden mit Erosionen am Meeresboden. Wechselnde Phasen von glazialen Ablagerungen legen eine wechselnde Dynamik der ostantarktischen Eisbedeckung nahe. Die Modellierung der Dynamik des ostantarktischen Eisschildes zeigt jedoch, dass die klimatischen Veränderungen der letzten Millionen Jahre dessen Stabilität und Ausdehnung nicht wesentlich verändert haben sollten (Pollard 2009).



**Abbildung 40:**  $\delta^{18}\text{O}$ -ODP-659-Sedimentmessungen im Nordatlantik (Tiedemann 1994). Aus in Eis eingeschlossenem Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  wird mit Hilfe der so genannten  $\delta^{18}\text{O}$ -Methode die Temperatur abgeleitet.

Dieser Entwicklung sollte die Reaktion des ostantarktischen Eisschildes auf den Wechsel von Kalt- und Warmzeiten überlagert sein, der in den letzten 700.000 Jahre mit erhöhten Amplituden von  $\sim 6^\circ\text{C}$  stattgefunden hat (Tiedemann 1994). Tendenziell zeigt sich aus dem Ergebnis des ODP-659-Programms (*Ocean Drilling Program*) (IODP 2013), dass vor 3-1 Ma eine globale Abkühlung eingesetzt hat (s. Abbildung 40). Die Temperatur schwankt invers analog zur Änderung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Für die letzten Kalt-Warmzeitzyklen werden in der Literatur Werte um  $6^\circ\text{C}$  als Änderung in der Globaltemperatur genannt (Petit et al. 1999, Lisiecki und Raymo 2005).

Eine Analyse (Delisle 1993) legt nahe, dass tendenziell der ostantarktische Eisschild während Kaltzeiten (geringere Niederschläge) in seiner Eismächtigkeit reduziert wurde, während die küstennahe Zone eine erhöhte Eismächtigkeit aufweisen sollte, da das erkaltende Eis in seiner Fließgeschwindigkeit reduziert wird und eine steilere Eisflanke unterstützt (s. Abbildung 46). Zwischen beiden Zonen ergibt sich eine Region von minimalen Änderungen im Eisstand, die auch die Gesamtzahl aller bekannten antarktischen Meteoriten-konzentrationen auf Blaueis enthält.



**Abbildung 41:** Mögliche Änderung des ostantarktischen Eisschildes zur Warm-/Kaltzeit im Profil. Je nach Niederschlagsmenge variiert die Eisdicke. Ein Modell von Delisle (1993).

Die beiden hier untersuchten Nunataks liegen in der von Delisle (1993) postulierten Region geringster Änderungen im Eisstand. Die Gesamtzahl aller bekannten antarktischen Meteoritenansammlungen auf Blaueis liegt in dieser Region. Es sollten demnach keine großen Schwankungen der Eismächtigkeit während eines Kalt-/Warmzyklus im Bereich der hier untersuchten Nunataks vorliegen. In der Tat wurden im Untersuchungsgebiet 16 Meteoriten gefunden (QueenMET Expedition 2007).

Die Mächtigkeit des ostantarktischen Eisschildes ist aber nicht nur von veränderlichen klimatischen Bedingungen abhängig. Tektonische Hebungen oder Senkungen, verbunden mit isostatischen Ausgleichsbewegungen der ostantarktischen Landmasse, sollten sich in der Gesamtmächtigkeit des Eises ausdrücken. Unter einer isostatischen Ausgleichsbewegung versteht man die Verformung der Erdkruste unter Eisauflast. Wächst das Eis, senkt sich die Erdkruste und umgekehrt. Am Beispiel Finnland: Unter der Eisauflast der letzten Kaltzeit (Weichsel) war die Erdkruste dort ca. 750 m tiefer als heute. Noch heute hebt sie sich nach Verschwinden des Eises vor ca. 8.000 a um einige  $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$  (Eronen et al. 2001). Diese Art der tektonischen Wechselwirkung wird als Isostasie verstanden.

Hebungsraten für die Umgebung des hier betrachteten Untersuchungsgebiets sind in der Arbeit von Altmaier et al. (2010) zu finden. Sie bewegen sich gegenwärtig im Bereich von einigen  $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ , wobei nicht klar ist, ob es sich um isostatische Nachbewegungen in Reaktion auf Änderungen im Eisstand seit dem letzten Kalt-/Warmzyklus handelt oder ob sie tektonisch begründet sind.

Eine publizierte Arbeit (Altmaier et al. 2010) zur Untersuchung und Rekonstruktion der Bedeckungs-/Vergletscherungsgeschichte des Queen Maud Lands brachte folgende Ergebnisse zutage: Die gewonnenen Daten deuten darauf hin, dass der regional höchste Gipfel die Eisoberfläche vor mindestens 1-4 Ma durchstoßen hat. Ungeachtet dessen war bis vor etwa 0,5 Ma eine ca. 200-400 m höhere Eisdecke im Wohlthat-Massiv, Queen Maud Land, präsent. Dies könnte auf eine sukzessive Reduzierung der Eismächtigkeit, vermutlich als Reaktion auf die globale Abkühlung und den niedrigeren Niederschlag seit dem Pliozän, zurückzuführen sein. Diese Interpretation steht im Einklang mit Ergebnissen der Eisdeckenmodellierung von Pollard und DeConto (2009) (Pollard 2009). Aus ihren Berechnungen lassen sich nur geringfügige Änderungen der Eisdicke im Queen Maud Land im wärmeren Pliozän im Vergleich zum kühleren Pleistozän ableiten. Im Wohlthat-Massiv traten während des letzten glazialen Maximums geringe Schwankungen der Eismächtigkeit im Bereich um 10 m auf; allerdings nur in der Region nahe der derzeitigen Schelfeiskante.

Die äußerst niedrigen, an mehreren quarzhaltigen Proben vom Wohlthat-Massiv durch Altmaier et al. (2010) bestimmten Erosionsraten von  $< 5 \text{ cm Ma}^{-1}$  können nur unter extrem kalten und trockenen Bedingungen aufgetreten sein. Aufgrund dessen wird ein Szenario eines temporär aufgetretenen warmen sowie feuchten Klimas (*Webb-Harwood-Hypothese*) während der letzten 8 Ma ausgeschlossen. Die Daten von Altmaier et al. (2010) unterstützen nicht die Vorstellung von einem temporären Rückzug des ostantarktischen Eisschildes im größeren Maßstab während der vermutlich warmen Phase im Pliozän.

### ***Rückschlüsse aus den $^{10}\text{Be}$ und $^{26}\text{Al}$ -Bestimmungen auf die Eisbedeckungsgeschichte***

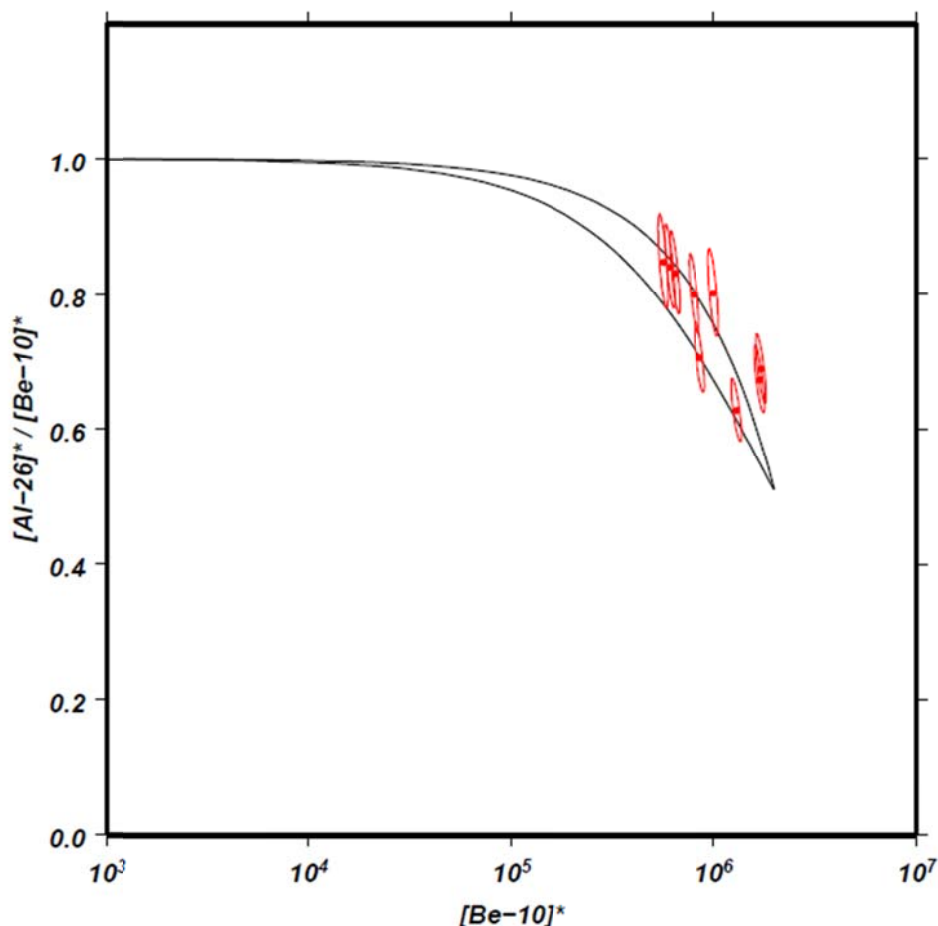
Die hier aufgearbeiteten Proben (HWAP 1-10) stammen aus dem Hinterland des Wohlthat-Massivs. Das Gebiet, das zwischen  $15^{\circ} 59.879' - 16^{\circ} 10.179'$  Ost und  $72^{\circ} 13.685' - 72^{\circ} 21.715'$  Süd liegt, war hinsichtlich der Aufklärung seiner Bedeckungsgeschichte bisher vollkommen unerforscht. Die Proben stammen von zwei Nunataks, wobei Nunatak 1, HWAP 1-6, aus höherem Eisniveau (örtliche Eisbasis im Schnitt ca. 2.450 m) herausragt, während die zweite Felsformation, HWAP 7-10, niedriger liegt (Eishöhe ca. 2.220 m).

In grober Übereinstimmung mit den Resultaten von Altmaier et al. (2010) wurde der höher gelegene Nunatak nach den hier gefundenen Daten vor ca. 0,75-3,57 Ma freigelegt, während der tiefer gelegene Nunatak vor ca. 0,65-1,10 Ma über das lokale Eisniveau hervor trat.



Nach den hier ausgewerteten  $^{10}\text{Be}$ - und  $^{26}\text{Al}$ -Daten haben sich die beiden Nunataks (im Falle tektonischer Hebung) etwas früher aus dem Eis hervorgehoben als die küstennäheren Berge. Alternativ könnte sich bei Nichthebung (keine Tektonik) die Mächtigkeit des Eisschildes als Reaktion auf die globale Abkühlung vom Polarzentrum her in Richtung Küste reduziert haben. Dann wären die beiden hier untersuchten Nunataks etwas früher von der Reduzierung des Eises (*thinning event*) betroffen gewesen als das küstennähere Gebirge, wie auch in der Arbeit von Altmaier et al. (2010) diskutiert wurde.

Aus der Darstellung aller Datenpunkte im  $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ - vs.  $^{10}\text{Be}$ -Diagramm (Einheitsdiagramm, s. Abbildung 42) lassen sich keine Wiederbedeckungsszenarien ableiten. Alle Punkte liegen innerhalb der Insel of *Steady State Erosion* (vgl. Kapitel 3.1.7). Sie sind also fortwährend exponiert worden.



**Abbildung 42:** Darstellung aller gemessenen  $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ -Isotopenverhältnisse als Funktion der  $^{10}\text{Be}$ -Konzentration im Einheitsdiagramm.

Die Proben HWAP 9 und HWAP 10 befinden sich jedoch außerhalb der Insel. Dieser Bereich kann, wie in Kapitel 3.1.7 bereits diskutiert, unter Normalbedingung nicht generiert werden. Die Tatsache, dass zwei Proben dennoch im „verbotenen“ Bereich gefunden wurden, spricht einerseits für eine Sättigung der Proben durch eine sehr lange Expositionsdauer und verursacht andererseits Zweifel an den angenommen Produktionsraten des Online-Programms CRONUS-Earth. Wie unsicher eine korrekte Annahme der  $^{10}\text{Be}$ -Produktionsrate ist, zeigen kürzlich publizierte Arbeiten (Putnam et al. 2010, Fenton et al. 2011, Goehring et al. 2012). In ihnen werden Produktionsraten von ca.  $4 \text{ atms} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ <sup>26</sup> gegenüber bisher angenommen ca.  $5 \text{ atms} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  angegeben. Dies stellt eine Reduzierung um ca. 20 % dar. Aufgrund dieser Kontroverse und der Tatsache, dass alle Datenpunkte mit einer Unsicherheit von  $2\sigma$  innerhalb der *Insel of Steady State* liegen, lassen sich die Messergebnisse nicht weiter interpretieren.

Wie schon erwähnt, wurde aus dem Ergebnis der ODP-659-Messung abgeleitet, dass vor 3-1 Ma eine globale Abkühlung stattgefunden hat. Dies sollte sich dann auch in der Antarktis widerspiegeln. Verbunden damit wäre eine graduelle Absenkung (sehr geringe Raten) des Eisstandes am Polarplateau. Aus den hier in der Arbeit vorgestellten Ergebnissen wurde eine lokale Rate der Reduzierung der Eismächtigkeit wie folgt berechnet (Tabelle 12).

**Tab. 12:** Berechnung der Eis-Reduzierungsraten mittels der gewonnen  $^{10}\text{Be}$ -Freilegungsalter.

Probe	a) Höhendifferenz	b) Altersdifferenz	Reduzierungsrate a)/ b)
	[m]	[Ma]	[mm·a <sup>-1</sup> ]
HWAP 3 – HWAP 4:	46	1,59	0,029 mm/a
HWAP 3 – HWAP 1:	118	2,24	0,052 mm/a
HWAP 4 - HWAP 6:	96	1,24	0,078 mm/a

Die Reduzierungsraten zeigen eine Verringerung der Eismächtigkeit im Submillimeterbereich pro Jahr für die untersuchte Region. Dies steht im Einklang mit der Klimaverschlechterung. Unter einer Verschlechterung des Klimas versteht man eine Abnahme des Eisstandes, bedingt durch die kühlere Luft, die weniger Wasserdampf trägt und folglich weniger Niederschläge mit sich bringt. Es könnte aber auch eine tektonische Hebung stattgefunden haben. Welche Vorgänge für die Reduzierung letztendlich verantwortlich gewesen sind, ist aufgrund der bloßen Freilegungszeiten hier nicht auszumachen.

<sup>26</sup> bezogen auf Quarzgesteine.

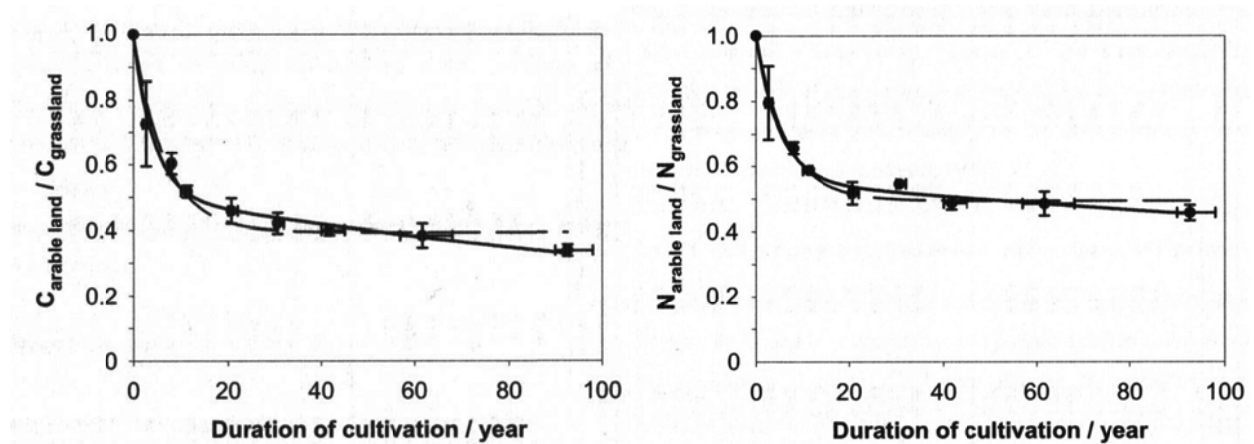
## 8.2 Bedeutung des $^{239+240}\text{Pu}$ - und $^{137}\text{Cs}$ -Verlustes in landwirtschaftlich genutzten Böden am Beispiel von drei Agroökosystemen im Oranje-Freistaat, Südafrika

Die Untersuchung der  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Flächenaktivitäten aller drei betrachteten Agroökosysteme zeigt eine Abnahme des Inventars von ca. 50 % innerhalb der ersten ca. 20 a Kultivierung. Das Ergebnis reflektiert Veränderungen der Humusgehalte und der Erträge, wie sie von Lobe et al. (2001; 2005 und 2011) beschrieben werden. In diesen Arbeiten werden die Veränderungen der C- und N-Gehalte über bi-exponentielle Anpassungen am besten beschrieben. Diese Kurvenanpassung eignete sich auch zur Beschreibung der in dieser Arbeit gefundenen Aktivitätsabnahme von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$ .

Gleichzeitig sanken in diesem Zeitraum die Erträge von Mais von ca.  $4.7 \text{ t ha}^{-1}$  auf  $3 \text{ t ha}^{-1}$  und die von Weizen von ca.  $3.4 \text{ t ha}^{-1}$  auf ca.  $1.8 \text{ t ha}^{-1}$  (Lobe et al., 2005). Der relative Ertragsausfall (in Prozent normiert auf den Ausgangswert der frisch umgebrochenen Flächen) liegt damit in ähnlicher Größenordnung wie der relative Verlust der Fallout-Cäsium- und Plutonium-Aktivitäten (in Prozent zum Ausgangswert unkultivierter Referenzflächen). Ganz offensichtlich korreliert die Veränderung der Ertragsleistung der Böden eng mit der Bodenerosion. Durch diese werden wichtige Nährstoffe ausgetragen und auch der Verlust von C und N nach 60 a liegt in der gleichen Größenordnung (Lobe et al., 2001; 2011).

Lobe et al. (2001) berichten von C- und N-Verlusten, welche 65 % bzw. 55 % des Ausgangsgehaltes der Böden ausmachen. Die C- und N-Verluste geschahen vor allem zu Beginn des Graslandumbruchs rasch und korrelierten hier mit einem raschen Zerfall der Aggregatstruktur<sup>27</sup> des Bodens innerhalb der ersten 20 a Kultivierung (Lobe et al., 2011). Doch auch darüber hinaus setzte sich der C- und N-Verlust mit zunehmender Nutzungsdauer fort (s. Abbildung 43).

<sup>27</sup> „Gefügeelemente, die durch die Zusammenlagerung einzelner Bodenbestandteile (z.B. Tonminerale, Schluff- und Sandkörner sowie organische Stoffe) zu größeren Einheiten (Aggregation) entstehen und die sich deutlich von der Umgebung abheben. Bodenaggregate sind gekennzeichnet durch unterschiedliche Form, Größe und Stabilität in Abhängigkeit von der Art der Entstehung, geprägt durch die Bodenentwicklung. Sie entstehen durch a) hohe biologische Aktivität und intensive Durchwurzelung (Krümel, Wurmlosungsaggregate), b) Schrumpfungsprozesse (Polyeder, Prismen, Säulen) und c) mechanische Beanspruchung des Ap-Horizontes bei der Bodenbearbeitung (Bröckel, Klumpen). Die Art der Aggregate definiert das entsprechende Aggregatgefüge.“ (GeoDataZone 08.03.2013).

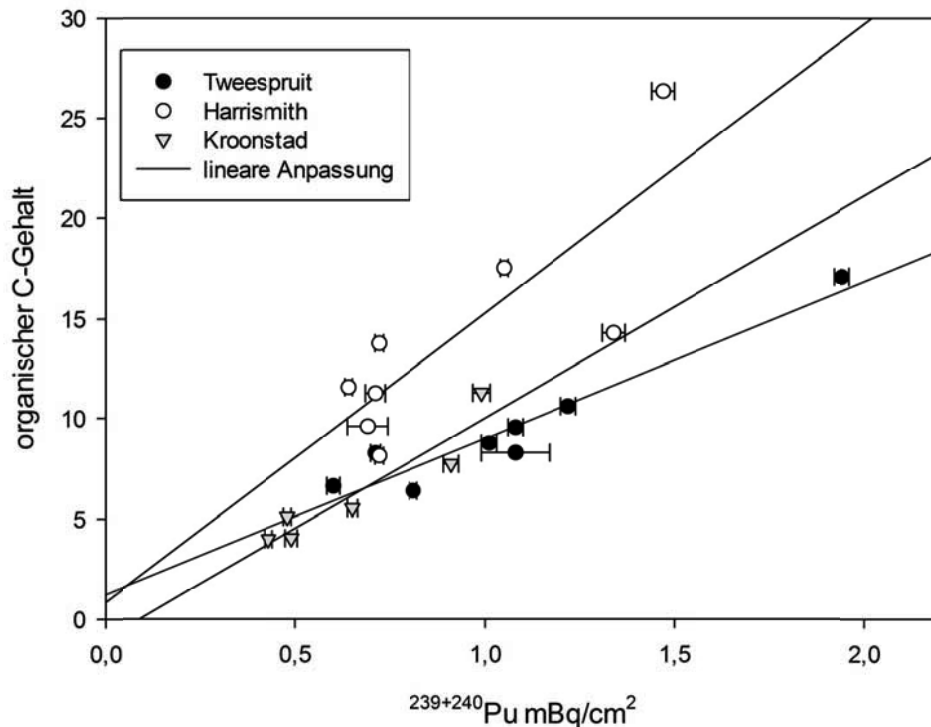


**Abbildung 43:** Prozentualer C- und N-Verlust relativ zu den Graslandschaften, gemittelt über die drei Agroökosysteme Tweespruit, Harrismith und Kroonstad, als Effekt der Kultivierung (aus Lobe 2002).

Dieser Verlust organischer Bodensubstanzen erfolgte in allen Partikelgrößen-Fractionen, gleichwohl die Verlustrate bei größeren Partikelgrößen höher ist. Die Konzentration von organischem Kohlenstoff erreicht für den Großteil der Böden nach ca. 34 a Bewirtschaftung ein Gleichgewicht (Lobe 2002). Der C-Gehalt in der Schlufffraktion sinkt dagegen linear mit zunehmender Nutzungsdauer; die Autoren vermuteten hier den Einfluss von Winderosion (Lobe et al. 2001), konnten dies jedoch nicht auf Basis von z.B. Fallout-Isotopendaten nachweisen.

Zwischen der Abnahme des C-Gehalts und des Austrags von  $^{239+240}\text{Pu}$  in den Oberböden der Ökosysteme zeichnet sich eine Korrelation ab (s. Abbildung 44), in denen die organischen C-Gehalte gegen die Pu-Aktivitäten aufgetragen sind. Ob ein direkter Zusammenhang besteht, lässt sich nicht abschließend klären.

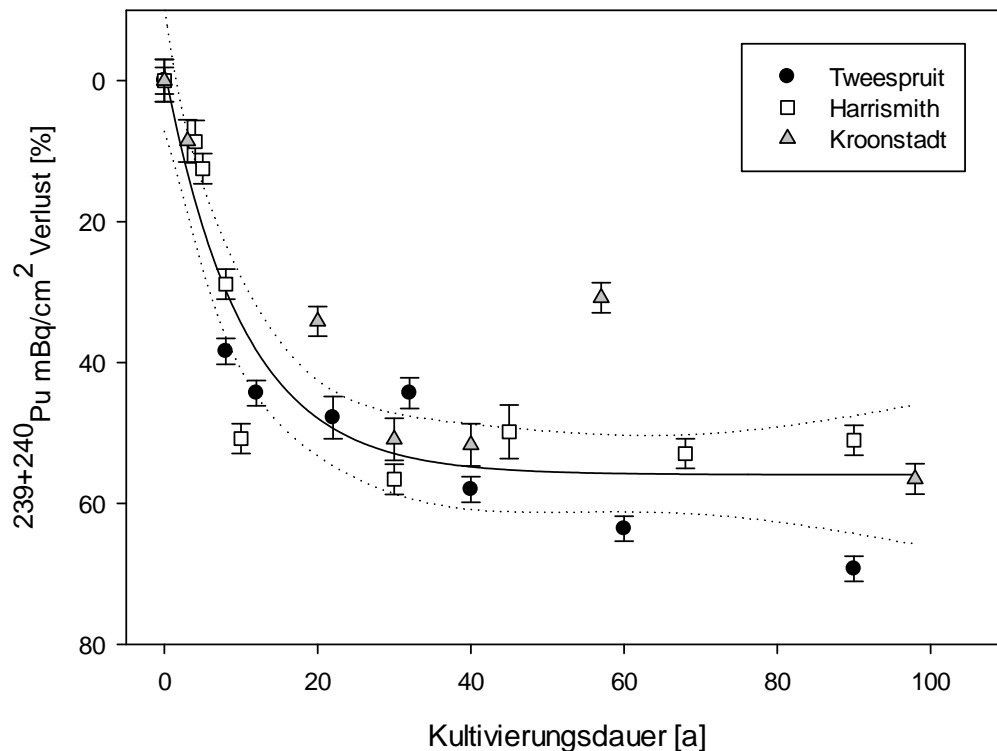
Ein Austrag des Fallout-Inventars durch Bodenmaterial während der Ernte kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Hauptfruchtart in den drei Agroökosystemen Mais war und dieser nur abgeschnitten wird, während die Wurzeln umgepflügt werden und im Boden verbleiben. Darüber hinaus findet nur eine sehr geringe Aufnahme von Plutonium in Pflanzen statt (Pimpl und Schüttelkopf 1979, BMU 2004, Harper und Tinnacher 2008), so dass ein Abtransport von Plutonium durch die abgeernteten Pflanzen nicht zu befürchten ist. Die Transferraten liegen bei ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  %). Die beobachteten Migrationskoeffizienten für Plutonium liegen bei  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$  (Kuczewski 2004), was eine Abwanderung von Plutonium in tiefere Bodenlagen ausschließt.



**Abbildung 44:** Organischer Kohlenstoffgehalt als Funktion der Plutonium-Aktivität für die jeweilige Kultivierungsdauer der Agroökosysteme Tweespruit, Harrismith und Kroonstad. Die Daten sind der Tabelle 36 und Tabelle 3.1 aus (Lobe 2002) entnommen.

Zum Vergleich aller gewonnenen Daten des  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Fallout-Austrags aus den drei Ökosystemen Tweespruit (s. Tabelle 36), Harrismith (s. Tabelle 37) und Kroonstad (s. Tabelle 38) wurden die Elementgehalte auf den Ausgangswert im Grasland (Referenzgebiet) normiert und dann ins Verhältnis gesetzt. Alle Fallout-Austräge relativ zum Referenzgebiet sind in Abbildung 45 graphisch aufgetragen. Die entsprechenden Datensätze sind den Tabellen im Anhang 11.3 zu entnehmen. Da der überwiegende Teil der Messungen auf der CologneAMS Mehrfachmessungen waren, sind die hier aufgetragenen Werte als Mittelwerte mehrerer Messungen pro Standort innerhalb eines Ökosystems zu verstehen.

Die in Abbildung 45 aufgetragene Funktion folgt  $f(t) = a \cdot \exp(-bt) + c \cdot \exp(-dt)$  mit  $a = -57,6 \pm 8,4$ ,  $b = 0,1 \pm 0,03$ ,  $c = 55,9 \pm 8,1$ ,  $d = 2,5\text{E-}19$  und  $R^2 = 0,89$ . Hierzu wurden die CologneAMS-Datensätze aller drei Agroökosysteme verwendet. Wie aus der Abbildung ersichtlich, findet in den ersten 20-30 a Kultivierung der quantitativ größte Verlust des Fallout-Inventars statt. Es ist auch die Zeit des Zerfalls der Bodenaggregate und der größten Humusverluste. Offenbar haben die Böden mit der Erosion nicht nur Mineralpartikel verloren, sondern auch die dort gebundene organische Substanz, d.h., durch die Erosion wurde einer ihrer wichtigsten Nährstoffspeicher reduziert.



**Abbildung 45:** Verlust der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte/Inventar in den Oberböden der drei Agroökosysteme Tweespruit, Harrismith und Kroonstad mit 95 % Konfidenzintervall. Es wurde der CologneAMS-Datensatz verwendet. Die Abnahme folgt einer bi-exponentiellen Anpassung.

Nach einer Kultivierungsdauer von ca. 60 a stellt sich ein Gleichgewicht hinsichtlich des Verlustes von Fallout-Nukliden ein. Dies korreliert mit dem Zeitpunkt des Fallout-Eintrags in die Umwelt. Im Oberboden des Ökosystems Tweespruit ist ein erhöhter Verlust bei einer Kultivierungsdauer von 90 a zu erkennen. Eine Erklärung hierfür könnte die Erosion des Oberbodens bereits vor dem Eintrag sein. Bodenpartikel wie Schluff, an dem Plutonium gut absorbiert, könnten über dreißig Jahre ausgetragen worden sein (vgl. Tabelle 25). Durch die Reduzierung von bevorzugten Bindungspartnern, hier Schluff, könnten gegenüber nicht erodierten Böden eine Resuspension der Fallout-Partikel begünstigt werden.

Nach der relativ raschen Erosion in den ersten 2 Dekaden nach Grünlandumbruch sind ca. 50 % der zuvor mit Plutonium und Cäsium kontaminierten Bodenfraktion nicht mehr im Ökosystem vorhanden. Da Plutonium und Cäsium vorwiegend an Feinpartikelfractionen absorbiert, sollte der Verlust des Fallout-Materials direkt mit dem Verlust der fruchtbaren feinen Bodenfraktion korrelieren. Wie Texturanalysen von Lobe et al. (2001) zeigen, verändert sich der Sand- und Tongehalt der Böden dagegen kaum (vgl. Tabelle 25). Der

Schluffgehalt nimmt dagegen um über 50 % ab. Schluff<sup>28</sup> wird bei Winderosion bevorzugt ausgetragen. In Anlehnung an frühere Arbeiten (Tamura 1975, Nyhan et al. 1976, Tamura 1976, Watters 1980, Shaw 2007) ist Plutonium überwiegend an der Schluff- und Tonfraktion gebunden. Somit ist der Verlust der Aktivitätsmenge mit dem Verlust von Bodenmaterial gleichzusetzen. Die anthropogene Beeinflussung der Agroökosysteme in Südafrika durch Bewirtschaftung führte demnach zur Erosion bzw. zum Austrag vor allem Schluff-gebundener organischer Substanz in den ersten 20 Jahren der Kultivierung.

Es konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, mit welcher Partikelgrößenfraktion das Pu ausgetragen wurde. Sitzt alles Pu am Schluff, dann führt die Reduktion des Schluffgehaltes um 50 % wie von Lobe et al. (2001) berichtet auch zu 50 % Pu-Verlust, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit konsistent ist. Allerdings enthält der Boden nur insgesamt 10 % Schluffanteil. Die Erosion ist damit eher niedrig, sie entspricht einem Materialverlust von 5 Gew.-%. Bei einer Lagerungsdichte<sup>29</sup> von  $1,3 \text{ kg dm}^{-3}$  entspricht das einem Bodenverlust von ca.  $130 \text{ t}^{30}$  Boden pro Hektar in 50 Jahren. Dies entspricht einem jährlichen Bodenverlust von  $2,6 \text{ t Boden} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$ , was im Rahmen eines tolerablen Bodenabtrags ist. Zum Vergleich darf die Bodenerosion in der Bundesrepublik Deutschland aus heutiger Sicht einen Abtrag von 10 t pro Hektar und Jahr nicht übersteigen (BRD 2011, BLfL 2012). Mit dem Schluff geht auch die schluffgebundene organische Substanz verloren, was ca. 20 % des gesamten C-Verlustes erklärt.

Sitzt Pu jedoch nicht nur am Schluff sondern auch an anderen Partikeln wie Ton, Sand etc., so wäre der Abtrag dementsprechend höher; im Extremfall hätte der Ap (= Oberboden, gepflügt, 0-20 cm) mit 50 % Pu-Verlust auch 50 % seines Volumens verloren. In diesem Fall muss berücksichtigt werden, dass sich nach Abtrag von 50 % des Bodens (= 10 cm vom Ap) und einer weiteren Pflugtiefe von 20 cm die Konzentration von sowohl Pu als auch von C durch Unterbodenmaterial verdünnt. Dieses enthält nahezu kein Pu, aber immerhin noch 34-44 % des C-Vorrats aus dem Oberboden<sup>31</sup>. Die Verdünnung von C infolge des vermehrten Einpflügens von Unterbodenmaterial fällt damit nicht so stark aus wie die von Pu. Da beide ca. 50 % verlieren, ist der Pu-Verlust etwas höher als der C-Verlust. Das muss auch so sein,

<sup>28</sup> Schluff: Feinböden und Sedimente, die zu 95 % aus Korngrößen zwischen 0,002 mm bis 0,063 mm bestehen, nach DIN 4022.

<sup>29</sup> Angabe zur Bodenverdichtung.

<sup>30</sup> wie folgt berechnet: Lagerungsdichte von ca.  $1,3 \text{ kg dm}^{-3}$  entsprechen ca.  $2,6 \text{ kg dm}^{-2}$  bei 20cm Bodentiefe (Ap). Das sind  $260 \text{ kg Boden m}^{-2}$  und  $2600 \text{ t Boden pro Hektar}$  bei 20 cm Pflughorizont.  $5 \cdot 26 \text{ t} = 130 \text{ t Boden}$ .

<sup>31</sup> berechnet aus Tabelle 3.1 (Lobe 2002) und Tabelle 18, Tabelle 21 und Tabelle 24; C-Gehalte im Unterboden: TW0: 0,577% C ( $\text{gC}/100\text{g}_{\text{Boden}}$ ), KR0: 0,631% C, HS0: 1,090% C.

denn C wird über die Vegetation kontinuierlich nachgeliefert, Plutonium jedoch nicht. Insgesamt erklärt die Bodenerosion unter diesem Szenario damit im besten Fall sogar bis zu 60 % des gesamten Humusverlustes.

Der Erosionsschutz muss damit das oberste Ziel einer nachhaltigen Bodenbewirtschaftung in diesen Agroökosystemen sein!

### 8.3 $^{238}\text{Pu}$ -Eintrag in Umweltproben

Die Fallout-Nuklide  $^{239+240}\text{Pu}$  und  $^{137}\text{Cs}$  lassen sich sehr gut als Umwelttracer für Untersuchungen der Erdoberfläche heranziehen, wie diese Arbeit bewiesen hat. Zur weiteren Kreuzvalidierung der Eignung dieser Nuklide kann man zusätzlich das durch den Absturz des Satelliten SNAP-9A (1964) ebenfalls in die Umwelt eingetragene Isotop  $^{238}\text{Pu}$  verwenden. Obwohl auch kleine Mengen an  $^{238}\text{Pu}$  durch die Kernwaffentests in die Umwelt emittiert worden sind, dominiert die auf der Südhalbkugel eingetragene Menge durch den Satellitenabsturz. Wie in Kapitel 3.2.8 diskutiert, lassen sich die Isotopenverhältnisse  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  und  $^{137}\text{Cs}/^{238+239+240}\text{Pu}$  aufgrund des zeitlich bekannten Eintrags von  $^{238}\text{Pu}$  präziser datieren. Diese Eigenschaft ist besonders in den Sedimentwissenschaften nützlich, wo Lagerungsschichten jüngerer Zeit auf den Absturz kalibriert werden können.

Der Nachweis des  $^{238}\text{Pu}$ -Isotops erfolgt mittels  $\alpha$ -Spektroskopie. Aufgrund der niedrigen eingetragenen Aktivitätsmengen sind Messzeiten der Proben von > 1 Woche üblich.

Um einen weiteren Beitrag zur Depositionsverteilung des  $^{238}\text{Pu}$ -Isotopes zu leisten und die Datenlage für die Region Südafrika weiter auszubauen, können die hier untersuchten Bodenproben Aufschluss über die zu erwartende Aktivitätsmengen und Verhältnisse zukünftiger Sedimentuntersuchungen für diese Region liefern.

Für die Graslandschaften der Agroökosysteme Tweespruit, Kroonstad und Harrismith wurde ein gemittelter  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnis von  $0,10 \pm 0,02$  gefunden. Unter Hinzunahme der Bodendichten wurden die  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivitäten pro Fläche berechnet und mit denen früherer Arbeiten (Hardy 1973) verglichen. Für die südafrikanischen Bodenproben konnten in dieser Arbeit  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivitäten von  $0,142\text{--}0,243 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$  für  $27^\circ\text{--}29^\circ$  südlicher Breite gefunden werden. Die Ergebnisse von Hardy et al. (1973) für Bodenproben ähnlicher Region und



ähnlichem Breitgrad zeigen eine Flächenaktivität von  $0,137\text{--}0,263 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Innerhalb der Fehler korrelieren die Werte miteinander (vgl. Tabelle 43).

**Tabelle 43:** Gemessene  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivitätsmenge in den Oberböden der Agroökosysteme Tweespruit, Kroonstad und Harrismith durch  $\alpha$ -Spektrometrie. Die Einträge aus den Arbeiten von Hardy et al. (1973) beziehen sich auf Bodentiefen von 0-30 cm (nach Hardy 1973). S.A. = Südafrika.

Region	südl. Breitengrad [°]	$^{238}\text{Pu}$ [ $\text{mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{137}\text{Cs}/^{238+239+240}\text{Pu}$
Kroonstad S. A.	27,3	$0,142 \pm 0,060$	$0,081 \pm 0,036$	$20,2 \pm 2,7$
Harrismith S. A.	28,2	$0,149 \pm 0,038$	$0,108 \pm 0,028$	$21,3 \pm 3,0$
Tweespruit S.A.	29,1	$0,243 \pm 0,047$	$0,100 \pm 0,020$	$25,7 \pm 2,5$
Brisbane Australien	27,4	0,263		
Pretoria S. A.	25,8	0,192		
Stellenbosch S.A.	33,9	0,137		

Der angegebene Literaturwert für  $^{137}\text{Cs}/^{238+239+240}\text{Pu}$  liegt zwischen 27-35 (Koide 1979, Koide 1982, Mitchell et al. 1990, Kim et al. 1998, Everett 2009). Die Werte der hier gemessenen Proben liegen leicht unterhalb des Literaturwerts. Unterschiedliche Depositionseinträge und verschiedene Bodentexturen können zu einer leichten Verschiebung der Isotopenverhältnisse führen.

#### 8.4 Optimierung der Plutoniumaufarbeitungsmethode nach Everett et al. (2009)

In dieser Arbeit wurden für die Graslandschaften Tweespruit, Harrismith und Kroonstad die Ausbeute an Plutoniumnukliden in den Bodenproben nach einer wiederholten Auslaugung bestimmt. Dies diente der Anreicherung von Plutonium in der gelösten Phase. Hierzu wurden die Probenmenge auf ca. 20 g erhöht, das Austauschervolumen verdoppelt, das  $\text{HNO}_3$ -Volumen (ca. 5 ml  $8 \text{ M HNO}_3\cdot\text{g}^{-1}$ ) gegenüber Everett et al. (2009) um 33 % erhöht und die Plutoniumgehalte nach  $\geq 48\text{h}$  Auslaugung untersucht. Das Resultat ist ein Pu-Restgehalt in den Böden von  $\leq 5 \%$  nach einer zweiten erneuten Auslaugung. Demgegenüber stehen die Ergebnisse von Everett et al. (2009), für die nach 24 h Laugung mit ca.  $3,75 \text{ ml } 8 \text{ M HNO}_3\cdot\text{g}^{-1}$  und  $90^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur ein Restgehalt von 14-23 % beschrieben wird. Unter den hier angewendeten Bedingungen wird eine signifikant höhere Menge an Plutonium aus den Bodenproben in die gelöste Phase überführt. Dies führt zu einer besseren Zählstatistik bei der

AMS-Messung, womit eine deutliche Verbesserung der Ausbeute gegenüber der Anleitung von Everett et al. (2009) einhergeht.

Die angewendete Methode nach Everett et al. (2009) basiert auf früheren Arbeiten (Priest et al. 2000) und stellt prinzipiell eine robuste Methode zur Abtrennung der Actinoiden Plutonium sowie Uran und Thorium aus Umweltproben dar. Die Technik wurde optimiert und komplett für die Messung auf der CologneAMS erfolgreich etabliert. Ferner zeigen die im direkten Laborvergleich (ANU AMS vs. CologneAMS) gemessenen Daten eine sehr große verifizierende Schnittmenge. Diese Arbeit führte somit das Element Plutonium zur Routinemessung auf der CologneAMS an der Universität zu Köln ein.

## 8.5 Fehlerdiskussion

### *Kosmogene Radionuklide*

Für die Bestimmung der kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  aus quarzhaltigen Gesteinsproben sind im Wesentlichen zwei Fehlerquellen für die Unsicherheit hinsichtlich der Bestimmung des Expositionsalters durch die Oberflächen-Datierungsmethode maßgeblich: Die Aufarbeitungsunsicherheit sowie die Messungenauigkeit. Bei der Aufarbeitung zur Isolierung muss berücksichtigt werden, dass hier Atommengen im Ultraspurenbereich untersucht werden. Unvorhergesehene Absorptionen, Inhomogenitäten während der Aufarbeitung, Wägefehler, Kreuzkontaminationen oder die nicht restlose Entfernung von anhaftendem Oberflächen-Beryllium sind nur einige Faktoren, die bei späteren AMS-Messungen zu signifikanten Verschiebungen des intrinsischen Gehalts führen. Darüber hinaus ist die AMS-Messung aufgrund von statistischer Streuung in der Regel mit 2-3 % fehlerbehaftet. Niedrigere Fehlergrenzen können durch längere Messzeiten und mehr Probenmaterial erreicht werden. Hinzu kommen Fehler durch die Aufarbeitung sowie Mess- und Wägefehler. Diese sind meist mit 1-2 % Unsicherheit angegeben. Des Weiteren sind Fehlerquellen in der Modellrechnung selbst zu suchen, da Modelle bestenfalls eine hinreichend gute Annäherung an den (unbekannten) tatsächlichen Wert liefern können. Allein durch die Verwendung unterschiedlicher Skalierungsmodelle (Lal 1991, Stone 2000, Dunai 2001, Desilets 2003, Lifton et al. 2005, Desilets et al. 2006) im CRONUS-Earth Rechner treten erhebliche Altersdiskrepanzen auf. In dieser Arbeit wurden Abweichungen in der Bestimmung der Freilegungsalter zwischen dem Skalierungsmodell von Dunai (2001) und Lifton et al. (2005) von 8 % festgestellt. Ungewissheit über Abschirmungsfaktoren, exakte

Probenlage und Geometrie der Probe sind beeinflussende Faktoren, die im Normalfall im Fehlerbereich von  $< 1 \%$  liegen.

Die Tatsache, dass in dieser Arbeit Datenpunkte im verbotenen Bereich (Einheitsdiagramm) gefunden wurden, stützt die Vermutung, dass in der Modellrechnung nicht ganz zutreffende Produktionsraten für diese Region verwendet wurden. Eine korrekte Annahme der Produktionsrate stellt eine wesentliche Hürde in der exakten Altersdatierung dar. Die Arbeiten zur Ermittlung genauerer Produktionsraten für zuverlässigere Modellrechnungen sind daher noch längst nicht abgeschlossen, wie kürzlich publizierte  $^{10}\text{Be}$ -Produktionsraten zeigen (Fenton 2011, Goehring 2012).

### *Fallout-Nuklide*

Bei der Untersuchung von Fallout-Nukliden in den drei Agroökosystemen wurde eine inhomogene Depositionsverteilung über Distanzen  $\geq 170$  km festgestellt. Diese Tatsache muss daher bei großflächigen Untersuchungen berücksichtigt werden. Eine räumliche Verteilungsdiskrepanz kann aufgrund unterschiedlicher klimatischer Bedingungen der jeweiligen Probenorte auftreten. Hierbei spielen vor allem unterschiedliche Niederschlagsmengen und Luftströmungen (lokal vs. regional) zum Zeitpunkt des Eintrags eine bedeutende Rolle. Räumliche Variabilitäten hinsichtlich stark variierender Bodentypen und Dichten, Versickerungsunterschiede, Luv/Lee-Effekte oder ein Vorhandensein von Makroporen hervorgerufen durch Risse oder Steine, der Einfluss von Vegetation und Wurzeln, die Mikrotopografie sowie anthropogene und tierische Störungen im Ökosystem sind weitere denkbare Faktoren, die zu einer ungleichen Eintragsverteilung im Ökosystemen führen können (Zapata 2002). Zusätzlich können falsch datierte Kultivierungszeiträume zu Abweichungen der Austragsmengen führen. Aus den zu messenden Bodenproben, bestehend aus zusammengeführten Mischproben ( $n = 5$ ), können Dichteabweichungen folgen, die in der späteren Berechnung zu systematischen Fehler führen können. Dass ortsabhängig unterschiedliche Mengen an Fallout-Nukliden eingetragen werden, zeigen die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitätsmengen in den Oberböden von Tweespruit 0 a:  $1,94 \pm 0,02 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; Kroonstad 0 a:  $0,99 \pm 0,02 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$  und Harrismith 0 a:  $1,47 \pm 0,03 \text{ mBq}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Im Agroökosystem Tweespruit wurde etwa zwei Mal so viel Fallout deponiert wie im Kroonstad, obwohl die Ökosysteme lediglich  $\sim 200$  km entfernt voneinander liegen. Die Untersuchung wies zwar eine ungleiche Depositionsmenge zwischen den  $\sim 170$ - $230$  km voneinander getrennten Gebieten Tweespruit, Harrismith und Kroonstad nach, jedoch scheint dieser Einfluss innerhalb der Probengebiete eine untergeordnete Rolle zu spielen, da alle Agroökosysteme

einen bi-exponentiellen Verlauf hinsichtlich ihres Nuklideintrags bzw. Verlustes zeigen. Es wird aufgrund dessen angenommen, dass ein inhomogener Eintrag von Fallout-Nukliden für Probengebiete mit einem Radius von ~ 20-30 km nicht relevant ist.

Weitere Fehlerquellen sind in der Aufarbeitung und Messung der Nuklide zu sehen. Wie auch bei den kosmogenen Radionukliden ist die AMS-Messung aufgrund von Untergrundsignalen fehlerbehaftet. Der relative Fehler bei der AMS-Plutonium-Messung lag zwischen 3-4 %. Trotz der zusätzlich anzunehmen Fehler während der Aufarbeitung von ca. 1 % liegen alle Ergebnisse und Isotopenverhältnisse im typischen Bereich für Fallout-Nuklide (Hardy 1973, Kelley et al. 1999, Tims et al. 2004, Bisinger 2009b, Everett 2009, Hancock et al. 2011, Hoo et al. 2011), was für eine saubere Aufarbeitung sowie störungsfreie AMS-Messung spricht.

## 9. Zusammenfassung

Das Vorkommen von langlebigen kosmogenen und anthropogenen Radionukliden in der Umwelt erlaubt in hervorragender Weise ihre Nutzung als Chronometer geologischer Szenarien. Ziel dieser Arbeit war die Aufarbeitung und Bestimmung der langlebigen kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  sowie der anthropogenen Radionuklide  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238,239,240}\text{Pu}$  aus Umweltproben mittels radioanalytischer und AMS-Verfahren. Aus ihnen wurden geologische Szenarien abgeleitet, die einen Beitrag zum Verständnis natürlicher und anthropogen beeinflusster Umweltprozesse liefern, wie Rückschlüsse auf die Rekonstruktion von antarktischen Eisbedeckungsgeschichten und der anthropogenen Einflussnahme auf die Bodenerosion intensiv genutzter Ackerflächen

### *Kosmogene Radionuklide zur Bestimmung antarktischen Eisrückgangs*

Zur Aufklärung der Eisbedeckungsgeschichte für das Hinterland des Wohlthat-Massivs, Queen Maud Land, Antarktis, wurden bei der antarktischen Expedition QueenMET (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, BGR, 2007) zehn quarzhaltige Gesteinsproben von zwei Nunataks (Bergspitzen) ( $15^{\circ} 59.879' - 16^{\circ} 10.179' \text{ O}$  und  $72^{\circ} 13.685' - 72^{\circ} 21.715' \text{ S}$ ) entnommen. In Oberflächengesteinen werden unter dem Einfluss der kosmischen Höhenstrahlung in-situ die kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$

generiert. Aus den Radionuklidkonzentrationen lassen sich somit Freilegungsalter und durch sie Bedeckungsszenarien rekonstruieren.

Die chemische Isolierung zur Darstellung reiner Quarzkomponenten, unter gleichzeitiger Dekontamination von atmosphärischen  $^{10}\text{Be}$ -Verunreinigungen, sowie die Abtrennung der in-situ gebildeten kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  zur Messung mittels der ultrasensitiven Beschleuniger-Massenspektrometrie (CologneAMS und ETH AMS), erfolgten nach zwei unabhängigen Aufarbeitungsmethoden (Altmaier et al. 2000, Kohl und Nishiizumi 1992), die sich jedoch nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die Methode nach Altmaier et al. wurde an den Quarzproben bereits in einer Diplomarbeit (Wiesel 2011) verwendet und an der AMS ETH Zürich gemessen. Zur Verifizierung der gemessenen  $^{10}\text{Be}$ -Daten wurden in dieser Arbeit aus zurückgehaltenem Probenmaterial die kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  nach Kohl und Nishiizumi (1992) aufgearbeitet und an der CologneAMS gemessen. Beide Methoden nutzen die Mineralseparation zur Isolierung reiner Quarzkomponenten und benutzen einen anschließenden radiochemischen Trennungsgang mit Hilfe der Säulenchromatographie. Hierbei gelang es, alle den Trennungsgang und die AMS-Messung störenden Elemente aus den Quarzgesteinen quantitativ abzutrennen, die kosmogenen Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  geträgert zu isolieren und schlussendlich zu separieren. Aufgrund der natürlichen vorliegenden Konzentrationen von durchschnittlich  $\sim 10^8$   $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$   $\text{at}\cdot\text{g}^{-1}$  Quarz, stellte diese radiochemische Trennung unter Einhaltung größter Reinheit hohe Ansprüche an die experimentelle Durchführung. Die Methode nach Kohl und Nishiizumi (1992) legt hierbei einen verstärkten Fokus auf die Abtrennung der Elemente Fe und Ti, deren Einfluss in dieser Arbeit jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Freilegungsalter zeigte. Aus der anschließenden Bestimmung der jeweiligen Radionuklidmengen durch die ultrasensitiven Beschleuniger-Massenspektrometer der CologneAMS und der ETH AMS unter Verwendung der Oberflächen-Datierungsmethode und dem online-Rechner CRONUS-Earth wurden die Freilegungsalter beider Nunataks bestimmt. Die Ergebnisse beider Aufarbeitungsmethoden zeigen innerhalb der Fehlergrenzen verifizierende Freilegungsalter, was für eine korrekte und störungsfreie chemische Trennung der Radionuklide sowie eine störungsfreie AMS-Messung spricht.

Für die gewonnenen Freilegungsalter ergab sich, dass der höher gelegene Nunatak (2510-2652 m, örtliche Eisbasis im Schnitt ca. 2.450 m) vor ca. 0,75-3,57 Millionen Jahren (Ma) freigelegt wurde, während der tiefer gelegene Nunatak (2316-2368 m, Eishöhe ca. 2.220 m) vor ca. 0,65-1,10 Ma über das lokale Eisniveau hervor trat. Es konnten keine Anhaltspunkte für eine Zwischenbedeckung gefunden werden. In Anlehnung an publizierte Arbeiten

(Altmaier 2000, Altmaier et al. 2010) traten die beiden Nunataks früher durch die Eisdecke als die Gebirge in den küstennäheren Regionen (Region um das Wohlthat-Massiv). Der Grund hierfür könnte in einer tektonischen Hebung des Gebiets gesehen werden. Falls tektonische Bewegungen nicht die Ursache sind, bietet sich als alternative Interpretation, dass die Mächtigkeit des Eisschildes in Reaktion auf die globale Abkühlung (Tiedemann et al. 1994) vom Polzentrum her in Richtung Küste reduziert wurde. Die Folge wäre eine frühere Freilegung der beiden Nunataks im Vergleich zu den küstennäheren Gebirgen (thinning event), wie es in den Arbeiten von Altmaier et al. (2010) diskutiert wird. Der dort gefundene Datensatz steht im Einklang mit dem hier gewonnenen  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$ -Datensätzen, wobei der Eistrückgang im Submillimeterbereich pro Jahr liegt.

#### *Anthropogene Radionuklide zur Bestimmung der Bodenerosion von Ackerflächen*

Neben den kosmogenen Radionukliden, lassen sich in der Umwelt auch die anthropogen eingetragenen Fallout-Nuklide  $^{137}\text{Cs}$  mittels  $\gamma$ -Spektrometrie und  $^{238,239,240}\text{Pu}$  durch die Beschleuniger-Massenspektrometrie gut nachweisen. Aufgrund der Tatsache, dass beide Fallout-Nuklide desselben Ursprungs sind, lassen sich die  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitäten darüber hinaus gegenseitig kreuzvalidieren. Die Tatsache, dass der quantitativ größte Eintrag der Radionuklide Mitte der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts beendet war, erlaubt es, die gefundenen Aktivitätsmengen zeitlich zu kalibrieren; ähnlich wie es auch bei der Radiocarbonmethode zur Altersbestimmung geschieht.

In dieser Arbeit wurden drei Agroökosysteme im südafrikanischen Highveld, Oranje Freistaat (Südafrika) untersucht, um den anthropogenen Einfluss auf die Bodenerosion der letzten 60 Jahre zu beobachten. Durch die Bewirtschaftung von Ackerflächen sinkt die Lagerungsdichte, was mit einer Auflockerung des Oberbodens einhergeht. Durch sie wird die Austragung von Feinpartikeln durch z.B. Winderosion begünstigt. In jedem Ökosystem wurden Ackerflächen beprobt, die eine unterschiedlich lange Kultivierungsdauer von 0 bis 98 Jahren erfahren haben. Insgesamt lagen der Untersuchung dreißig Bodenproben zugrunde, deren  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalt mittels  $\gamma$ -Spektrometrie (am CSIRO, Canberra, Australien) und deren  $^{239,240}\text{Pu}$ -Gehalte durch AMS-Messungen (CologneAMS und ANU AMS) bestimmt wurden. Die Plutoniumgehalte wurden durch direkten Laborvergleich auf beiden AMS-Maschinen validiert. Die Pu-Datensätze belegen eine störungsfreie und korrekte Pu-Aufarbeitung und AMS-Messung der neuen CologneAMS.

Voraussetzung, um verschiedene Plutonium-Isotope auf der CologneAMS-Anlage überhaupt messen zu können, war die Realisierung eines  $^{238}\text{U}$ -Pilotstrahls, d.h. radiochemische Erstellung einer  $^{238}\text{U}$ -Standardprobe, mit dessen Hilfe die Einstellungen aller Maschinenparameter durchgeführt werden konnten.

Die Aufarbeitungsmethode zur Isolierung von Plutonium aus Bodenproben folgte einer bekannten Anleitung (Priest et al. 1999, Everett et al. 2009). Hierbei konnte das in Spuren vorliegende Fallout-Plutonium aus den Proben extrahiert werden und radiochemisch mittels Säulenchromatographie von allen störenden Elementen geträgert ( $\sim 5 \text{ pg } ^{242}\text{Pu}$ ) abgetrennt werden. Hierbei war die Beachtung definierter Oxidationszustände obligatorisch. Durch Einlagerung von Plutonium in eine Eisen-Matrix wurden alle Proben in einen für die AMS geeigneten Zustand überführt und gemessen. Für die CologneAMS wurde diese Aufarbeitungsmethode etabliert und speziell angepasst. Dabei konnte eine Methodenoptimierung hinsichtlich der Plutoniumausbeute während der Aufarbeitung gegenüber der Anleitung von Everett et al. (2009) erzielt werden.

Die  $^{137}\text{Cs}$ -Gehalte in den Bodenproben bedurften keiner chemischen Aufarbeitung und wurden am CSIRO direkt mit Hilfe von HPGe-Detektoren gemessen.

Die Ergebnisse aller gemessenen Fallout-Aktivitätsmengen zeigen folgende Beobachtung: In Abhängigkeit der Kultivierungsdauer lassen sich die Abnahmen des Fallout-Inventars im Oberboden aller drei Ökosysteme am besten durch eine bi-exponentielle Anpassung beschreiben. Aufgrund der starken Bindung von Fallout-Nukliden an Feinpartikeln wie Schluff und Ton ist der Austrag des Inventars gleichzusetzen mit der Reduzierung dieser Bodenfraktionen. Die Untersuchungen der  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Flächenaktivitäten der betrachteten Agroökosysteme zeigen eine Abnahme des Inventars von ca. 50 % innerhalb der ersten ca. 20 Jahre Kultivierung.

Eine solche Veränderung zeigt sich für diese Standorte auch in der Abnahme der Humusgehalte und der Erträge, wie sie von Lobe et al. (2001, 2005 und 2011) beschrieben werden. Innerhalb des Untersuchungszeitraums sanken die Erträge von Mais von ca.  $4.7 \text{ t ha}^{-1}$  auf  $3 \text{ t ha}^{-1}$  und die von Weizen von ca.  $3.4 \text{ t ha}^{-1}$  auf ca.  $1.8 \text{ t ha}^{-1}$  (Lobe et al. 2005). Dieser relative Ertragsausfall liegt in ähnlicher Größenordnung wie der relative Verlust der Fallout- $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitätsmengen in den Böden. Ganz offensichtlich korreliert die Veränderung der Ertragsleistung der Böden damit eng mit der einhergehenden Bodenerosion. Die Veränderungen des Nährstoffverlusts der C- und N-Gehalte lassen sich über bi-exponentielle Anpassungen am besten beschreiben. Diese Kurvenanpassung beschreibt auch die in dieser Arbeit gefundene Aktivitätsabnahme von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$ .

Darüber hinaus wurden die Bodenproben genutzt, um das Radionuklid  $^{238}\text{Pu}$  zu quantifizieren. Dieses langlebige Radionuklid wurde fast ausschließlich durch den Absturz des Satelliten SNAP-9A im Jahr 1964 in die Umwelt eingetragen. Durch den zeitlich definierten Eintrag lassen sich z.B. Sedimentschichten neueren Datums gut datieren. Da die Untersuchung über die Deposition des Isotops gerade für die südafrikanische Region noch unzureichend ist, leisten diese Ergebnisse ebenfalls einen Beitrag zur genauen Kenntnis der dort eingetragenen Aktivitätsmengen bzw. Nuklidverhältnisse.



## 10. Literaturverzeichnis

- Allard, B., Olofsson, U., und Torstenfelt, B.: *Environmental actinide chemistry*, Inorganic Chimica Acta, **94**, S. 205-221, (1984).
- Altmaier, M.: *Analyse der langlebigen kosmogene Radionuklide  $^{10}\text{Be}$  und  $^{26}\text{Al}$  in terrestrischer und extraterrestrischer Materie: Freilegungsalter von Gesteinsoberflächen in Queen-Maud-Land (Antarctica) und  $^{26}\text{Al}$  Produktionsraten in Meteoriten*, Dissertation, Abt. Nuklearchemie, Universität zu Köln, (2000).
- Altmaier, M., Herpers, U., Delisle, G., Merchel, S., Ott, U.: *Glaciation history of Queen Maud Land (Antarctica) reconstructed from in-situ produced cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  and  $^{21}\text{Ne}$* , Polar Science, **4**, S. 42-61, (2010).
- Alvarez, L.W., Cornog, R.: *He-3 in helium*, Phys., **56**, (1939).
- Australian, Government: *Ice Sheets*, Australian Antarctic Division: Leading Australia's Antarctic Program, S. [www. antarctica.gov.au/about-antarctica/environment/icebergs-and-ice/ice-sheet](http://www.antarctica.gov.au/about-antarctica/environment/icebergs-and-ice/ice-sheet), (2011).
- Baglin, C.M.: *Nuclear Data Sheets for  $A = 81$* , Nuclear Data Sheets, **79**, S. 447-638, (1996).
- Bajo, S., Eikenberg, J.: *Electrodeposition of actinides for alpha-spectrometry*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **242**, S. 745-751, (1999).
- Balco, G., Stone, J.O., Lifton, N.A., Dunai, T.J.: *A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements*, Quaternary Geochronology, **3**, S. 174-195, (2008).
- Baltensperger, U., Herlach, D., Kettle, P.-R., Lorenzen, R. (eds.): *PSI Paul Scherrer Institute, Villigen. Scientific report 1998. Vol. I: Particles and matter*, (1999).
- Baskaran, M.: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Springer, (2010).
- Baxter, M.S., Fowler, S.W., und Povinec, P.: *Observation on Plutonium in the Oceans*, Applied Radiation and Isotopes, **46**, S. 1213–1223, (1995).
- Beer, J., McCracken, K., von Steiger, R.: *Cosmogenic Radionuclides: Theory and Applications in the Terrestrial and Space Environments*, Springer, (2012).
- Betti, M.: *Environmental monitoring of radioisotopes by mass spectrometry and radiochemical methods in urban areas*, Microchemical Journal, **67**, S. 363-373, (2000).
- Bicknell, G.V., Jones, D.L., Lister, M.: *Relativistic jets*, New Astronomy Reviews, **48**, S. 1151-1155, (2004).
- Bierman, P., Steig, E.J.: *Estimating rates of denudation using cosmogenic isotope abundances in sediment*, Earth Surface Processes and Landforms, **21**, S. 125-139, (1996).
- Bisinger, T. (2009a): Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS. Hannover.

- Bisinger, T.: *Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, (2009b).
- BLfL: *Bodenerosion - Ermittlung des Bodenabtrages*, Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, (2012).
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Zusammenstellung und Auswertung von radioökologischen Messdaten zum Transfer Boden/Pflanze unter Berücksichtigung der lokalen Variabilität in Deutschland*, Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, **642**, (2004).
- BRD, Bundesumweltamt: <http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/boden/gefaehrungen/erosion.htm>, **10.03.2013**, (2011).
- Brisbin, I.L. Jr., Beyers, R.J., Dapson, R.W., Geiger, R.A., Gentry, J.B., Gibbons, J.W., Smith, M.H., Woods, S.K.: *Patterns of radiocesium in the sediments of a stream channel contaminated by production reactor effluents*, Health Physics, **27**, S. 19-27, (1974).
- Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D., Brook, E.J.: *Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using in situ produced  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$* , Geochimica et Cosmochimica Acta, **55**, S. 2269–2283, (1991).
- Buesseler, K.O.: *The isotopic signature of fallout plutonium in the North Pacific*, Journal of Environmental Radioactivity, **36**, S. 69-83, (1997).
- Burba, P., Gleitsmann, B., Lieser, K.H.: *Abtrennung und Röntgenfluoreszenzanalyse von gelöstem Uran aus natürlichem Wasser mittels chelatbildender Celluloseaustauscher (am Beispiel natürlicher Wasserproben)*, Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie, **289**, S. 28-34, (1978).
- Bürger, S.: *Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2005).
- Carnall, W.T., Choppin, G.R.: *Plutonium chemistry*, **216**, (1983).
- Chemistry, Thieme: *RÖMPP Online 3.5*, (2009).
- Chmeleff, Jérôme, von Blanckenburg, Friedhelm, Kossert, Karsten, Jakob, Dieter: *Determination of the  $^{10}\text{Be}$  half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **268**, S. 192-199, (2010).
- Choppin, G.R., Morgenstern, A. (2001): Distribution and movement of environmental plutonium, In: A. Kudo (Hrsg.): Radioactivity in the Environment. Elsevier.
- Christl, M., Vockenhuber, C., Kubik, P.W., Wacker, L., Lachner, J., Alfimov, V., Synal, H.A.: *The ETH Zurich AMS facilities: Performance parameters and reference materials*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **294**, S. 29-38, (2013).

- Clark, D.: *Improving in Situ Cosmogenic Chronometers*, Quaternary Research, **44**, S. 367-377, (1995).
- Coles, D.G., Meadows, J.W.T., Lindeken, C.L.: *The direct measurement of ppm levels of uranium in soils using high-resolution Ge(Li) gamma-ray spectroscopy*, Science of The Total Environment, **5**, S. 171-179, (1976).
- Cornett, R.J., Eve, T., Docherty, A.E., und Cooper, E.L.: *Plutonium in freshwaters: Sources and behaviour in the Ottawa River basin*, Applied Radiation and Isotopes, **46**, S. 1239–1243, (1995).
- Coughtrey, P.J., Thorne, C.: *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems: A Critical Review of Data*, Commission of the European Communities. Health Safety Directorate, A.A. Balkema, (1983).
- Craig, H., Poreda, R. J.: *Cosmogenic He-3 in Terrestrial Rocks - The summit Lavas of Maui*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **83**, S. 1970-1974, (1986).
- Cremers, A., Elson, A., De Preter, P., Maes, A.: *Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils*, Nature, **355**, S. 247-249, (1988).
- Crutzen, P.J.: *Geology of mankind*, Nature, **415**, S. 23, (2002).
- CTBTO: *Preparatory Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization*, (14.02.2013).
- Davis, R., Schaeffer, O. A.: *Chlorine-36 in Nature*, Annals of the New York Academy of Sciences, **62**, S. 107-121, (1955).
- Delisle, G.: *Global change, Antarctic meteorite traps and the East Antarctic ice sheet*, Journal of Glaciology, **39**, S. 397-408, (1993).
- Denton, G.H., Prentice, M.L., Kellogg, D.E., Kellogg, T.B.: *Late Tertiary history of the Antarctic Ice Sheet: Evidence from the Dry Valleys*, Geology **12**, S. 263-267, (1984).
- Desilets, D., Zreda, M.: *Spatial and temporal distribution of secondary cosmic-ray nucleon intensities and applications to in situ cosmogenic dating*, Earth and Planetary Science Letters, **206**, S. 21-42, (2003).
- Desilets, Darin, Zreda, Marek, Prabu, T.: *Extended scaling factors for in situ cosmogenic nuclides: New measurements at low latitude*, Earth and Planetary Science Letters, **246**, S. 265-276, (2006).
- Diehl, R., Halluin, H., Kretschmer, K., Lichti, G.G., Schönfelder, V., Strong, A.W., von Kienlin, A., Wang, W., Jean, P., Knödseder, J., Roques, J.P., Weidenspointner, G., Schanne, S., Hartmann, D.H., Winkler, C., Wunderer, C.: *Radioactive  $^{26}\text{Al}$  from massive stars in the Galaxy*, Nature, **439**, S. 45-47, (2006).
- Dilger, H., Koelzer, W.: *Plutonium: Red.: W. Koelzer. Beitr. von H. Dilger*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, (1989).

- Doeleman, Sheperd S., Fish, Vincent L., Schenck, David E., Beaudoin, Christopher, Blundell, Ray, Bower, Geoffrey C., Broderick, Avery E., Chamberlin, Richard, Freund, Robert, Friberg, Per, Gurwell, Mark A., Ho, Paul T. P., Honma, Mareki, Inoue, Makoto, Krichbaum, Thomas P., Lamb, James, Loeb, Abraham, Lonsdale, Colin, Marrone, Daniel P., Moran, James M., Oyama, Tomoaki, Plambeck, Richard, Primiani, Rurik A., Rogers, Alan E. E., Smythe, Daniel L., SooHoo, Jason, Strittmatter, Peter, Tilanus, Remo P. J., Titus, Michael, Weintroub, Jonathan, Wright, Melvyn, Young, Ken H., Ziurys, Lucy M.: *Jet-Launching Structure Resolved Near the Supermassive Black Hole in M87*, Science, **338**, S. 355-358, (2012).
- Drury, L. O'C: *Acceleration of cosmic rays*, Contemporary Physics, **35**, S. 231-242, (1994).
- Dulanská, Silvia, Remenec, Boris, Durkot, Erik, Galanda, Dušan, Mátel, Ľubomír: *Determination of  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  isotopes in soil samples using molecular recognition technology product AnaLig®Pu-02 gel*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **293**, S. 847-850, (2012).
- Dunai, T. J.: *Influence of secular variation of the geomagnetic field on production rates of in situ produced cosmogenic nuclides*, Earth and Planetary Science Letters, **193**, S. 197-212, (2001).
- Dunai, T. J.: *Cosmogenic Nuclides: Principles, Concepts and Applications in the Earth Surface Sciences*, Cambridge University Press, (2010).
- E. P. Hardy, P. W. Krey & H. L. Volchok: *Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium*, Nature, **241**, S. 444 - 445, (1973).
- Eidelman, S., et al.: *Review of Particle Physics*, Physics Letters B, **592**, S. 1-5, (2004).
- Engelbrecht, R. (2012): Chapter 10 - Environmental radioactivity monitoring, Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition). Amsterdam: Academic Press.
- Eronen, M., Gluckert, G., Hatakka, L., Plassche, O.V.D., Plicht, J.V.D., Rantala, P.: *Rates of Holocene isostatic uplift and relative sea-level lowering of the Baltic in SW Finland based on studies of isolation contacts*, Boreas, **30**, S. 17-30, (2001).
- Eugster, O.: *Cosmic-ray production rates for  $^3\text{He}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ , and  $^{126}\text{Xe}$  in chondrites based on  $^{81}\text{Kr}$ -Kr exposure ages*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **52**, S. 1649-1662, (1988).
- Everett, S. E.: *Assessment of plutonium as a tracer of soil and sediment transport using Accelerator Mass Spectrometry*, PhD Thesis, ANU Australia, (2009).
- Everett, S. E., Tims, S. G., Hancock, G. J., Bartley, R., Fifield, L. K.: *Comparison of Pu and  $^{137}\text{Cs}$  as tracers of soil and sediment transport in a terrestrial environment*, Journal of Environmental Radioactivity, **99**, S. 383-393, (2008).
- Falbe, J., Römpf, H.: *Römpf Chemie Lexikon : Band I*, Stuttgart, Thieme, (1995).
- Fenton, C.R. , Hermanns, R.L. , Blikra, L.H. , al., et: *Regional  $^{10}\text{Be}$  production rate calibration for the past 12ka deduced from the radiocarbon-dated Grotlandsura and Russenes rock avalanches at 69°N, Norway*, Quaternary Geochronology, **6**, S. 437-452, (2011).

- Fifield, L. K.: *Advances in accelerator mass spectrometry*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **172**, S. 134-143, (2000).
- Fifield, L. K.: *Accelerator mass spectrometry of the actinides*, Quaternary Geochronology, **3**, S. 276-290, (2008).
- Fifield, L. K., Clacher, A. P., Morris, K., King, S. J., Cresswell, R. G., Day, J. P., Livens, F. R.: *Accelerator mass spectrometry of the planetary elements*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **123**, S. 400-404, (1997).
- Fifield, L. K., Cresswell, R. G., diTada, M. L., Ophel, T. R., Day, J. P., Clacher, A. P., King, S. J., Priest, N. D.: *Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **117**, S. 295-303, (1996).
- Fifield, L. K., Fink, D., Sie, S., Tuniz, C.: *Accelerator Mass-Spectrometry - Proceedings of the 6th International Conference on Accelerator Mass-Spectrometry -Canberra - Sydney, Australia*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **92**, S. 9-10, (1994).
- Filges, D., Goldenbaum, F., Enke, M., Galin, J., Herbach, C. M., Hilscher, D., Jahnke, U., Letourneau, A., Lott, B., Neef, R. D., Nunighoff, K., Paul, N., Peghaire, A., Pienkowski, L., Schaal, H., Schroder, U., Sterzenbach, G., Tietze, A., Tishchenko, V., Toke, J., Wohlmuther, M.: *Spallation neutron production and the current intra-nuclear cascade and transport codes*, European Physical Journal A, **11**, S. 467-490, (2001).
- Finkel, R. C., Suter, M.: *AMS in the earth sciences: technique and applications*, Jai, **1**, (1993).
- Fischer, R. D.: *The chemistry of the actinide elements*, Angewandte Chemie, **99**, S. 1332-1333, (1987).
- Gaisser, T.K.: *Cosmic Rays and Particle Physics*, Cambridge University Press, (1991).
- Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., Blanc, P. L.: *Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **60**, S. 4831-4852, (1996).
- GeoDataZone: *Bodenaggregate*, <http://www.geodz.com/deu/d/Bodenaggregate>, (08.03.2013).
- Giacinti, G., Kachelriess, M., Semikoz, D., Sigl, G.: *Cosmic Ray Anisotropy as Signature for the Transition from Galactic to Extragalactic Cosmic Rays*, JCAP, **1207**, S. 0-31, (2012).
- Goehring, B.M., Lohne, S., Mangerud, J., al., et: *Late Glacial and Holocene beryllium-10 production rates for western Norway*, Journal of Quaternary Science, **27**, S. 89-96, (2012).
- Goldhagen, P., Clem, J. M., Wilson, J. W.: *Recent results from measurements of the energy spectrum of cosmic-ray induced neutrons aboard an ER-2 airplane and on the ground*, Advances in Space Research, **32**, S. 35-40, (2003).

- Gordon, M. S., Goldhagen, P., Rodbell, K. P., Zabel, T. H., Tang, H. H. K., Clem, J. M., Bailey, P.: *Measurement of the flux and energy spectrum of cosmic-ray induced neutrons on the ground*, Nuclear Science, IEEE Transactions on, **51**, S. 3427-3434, (2004).
- Gosse, J.C., Phillips, F.M.: *Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application*, Quaternary Science Reviews, **20**, S. 1475-1560, (2001).
- Goswami, J.N., McGuire, R.E., Reedy, R.C., Lal, D., Jha, R.: *Solar flare protons and alpha particles during the last three solar cycles*, Journal of Geophysical Research: Space Physics, **93**, S. 7195-7205, (1988).
- Grosse, A.V.: *An Unknown Radioactivity*, Journal of the American Chemical Society, **56**, S. 1922-1924, (1934).
- Hakonson, T.E., Watters, R.L., Hanson, W.C.: *The Transport of Plutonium in Terrestrial Ecosystems*, Health Physics, **40**, S. 63-69, (1981).
- Hancock, G.J., Leslie, C., Everett, S.E., Tims, S.G., Brunskill, G.J., Haese, R.: *Plutonium as a chronomarker in Australian and New Zealand sediments: a comparison with  $^{137}\text{Cs}$* , Journal of Environmental Radioactivity, **102**, S. 919-929, (2011).
- Hanson, W.C.: *Ecological considerations of the behaviour of Plutonium in the environment*, Health Physics, **28**, S. 529-537, (1975).
- Hardy, E.P., Krey, P.W., Volchok, H.L.: *Global inventory and distribution of  $^{238}\text{Pu}$  from SNAP-9A*, U.S. Atomic Energy Commission, Health and Safety Laboratory, (1972).
- Hardy, E.P., Krey, P.W., Volchok, H.L.: *Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium*, Nature, **241**, S. 444-445, (1973).
- Harper, R.M., Tinnacher, R.M. (2008): Plutonium, In: Jorgensen Editors-in-Chief: Sven Erik, Fath Brian (Hrsg.): Encyclopedia of Ecology. Oxford: Academic Press.
- He, Q., Walling, D.E.: *Interpreting particle size effects in the adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  and unsupported  $^{210}\text{Pb}$  by mineral soils and sediments*, Journal of Environmental Quality, **30**, S. 117-137, (1996).
- Hess, V. F.: *Über en Ursprung der durchdringenden Strahlung*, Physikalische Zeitschrift, **14**, S. 610, (1913).
- Hirose, K., Aoyama, M., Miyao, T., und Igarashi, Y.: *Plutonium in seawaters of the western North Pacific*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **248(3)**, S. 771-776, (2001).
- Hoffman, D.C, Lawrence, F.O., Mewherter, J.L., Rourke, F.M.: *Detection of Plutonium-244 in Nature*, Nature, **234**, S. 132-134, (1971).
- Hoffman, D.C.; Lawrence, F.O.; Mewherter, J.L.; Rourke, F.M.: *Detection of Plutonium-244 in Nature*, Nature, **234**, S. 132-134, (1971).

- Höfle, H.-C., Delisle, G., Herpers, U., Bremer, K., Hofmann, H.J., Wölfli, W. : *Further evidence for a glacial maximum in Antarctica during the Late Beogene*, *Z. Geomorph.*, **86**, (1992).
- Hoo, W.T., Fifield, L.K., Tims, S.G., Fujioka, T., Mueller, N.: *Using fallout plutonium as a probe for erosion assessment*, *Journal of Environmental Radioactivity*, **102**, S. 937-942, (2011).
- Huh, C.A., Pisias, N.G., Kelley, J.M., Maiti, T.C., Grantz, A.: *Natural radionuclides and plutonium in sediments from the western Arctic Ocean: sedimentation rates and pathways of radionuclides*, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, **44**, S. 1725-1743, (1997).
- IODP: *Integrated Ocean Drilling Program*, <http://www.iodp.org/>, (2013).
- Ivy-Ochs, S.: *The dating of rock surfaces using in situ produced  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  and  $^{36}\text{Cl}$ , with examples from Antarctica and the Swiss Alps*, Dissertation No. 11763, ETH Zurich, (1996).
- Ivy-Ochs, S., Kober F.: *Surface exposure dating with cosmogenic nuclides*, *E&G - Quaternary Science Journal*, **57**, S. 7, (2008).
- Jakopic, R., Richter, S., Kuhn, H., Aregbe, Y.: *Determination of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**, S. 815-821, (2010).
- Jull, A. J.T., Beck, J.W., Burr, G.S.: Published. *Accelerator mass spectrometry : proceedings of the seventh International Conference on Accelerator Mass Spectrometry*, Tucson, AZ, USA. (Hrsg.), 1997 1996 Amsterdam; New York. Elsevier Science, (Year).
- Kelley, J.M., Bond, L.A., Beasley, T.M.: *Global distribution of Pu isotopes and Np-237*, *Science of the total Environment*, **238**, S. 483-500, (1999).
- Kennedy, J. W., Seaborg, G. T., Segrè, E., Wahl, A. C.: *Properties of  $94(239)$* , *Physical Review*, **70**, S. 555-556, (1946).
- Kim, C.S., Lee, M.H., Kim, C.K., Kim, K.H.:  *$^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{238}\text{Pu}$  concentrations in surface soils of Korea*, *Journal of Environmental Radioactivity*, **40**, S. 75-88, (1998).
- Klein, J., Giegengack, R., Middleton, R., Sharma, P., Underwood, J.R., Weeks, R.A.: *Revealing Histories of Exposure using insitu produced Al-26 and Be-10 in Libyan desert Glass*, *Radiocarbon*, **28**, S. 547-555, (1986).
- Klein, M.G., Dewald, A., Gott dang, A., Heinze, S., Mous, D.J.W.: *A new HVE 6 MV AMS system at the University of Cologne*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **269**, S. 3167-3170, (2011).
- Knoll, G.F.: *Radiation detection and measurement*, Wiley, (2000).

- Kohl, C.P., Nishiizumi, K.: *Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ -produced cosmogenic nuclides*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, S. 3583-3587, (1992).
- Koide, M., Michel, R., Goldberg, E.D.: *Depositional history of artificial radionuclides in the Ross Ice Shelf, Antarctica*, *Earth and Planetary Science Letters*, **44**, S. 205–223, (1979).
- Koide, M., Michel, R., Goldberg, E.D., Herron, M.M., Langway Jr., C.C.: *Characterisation of radioactive fallout from pre- and post-moratorium tests to polar ice caps*, *Nature*, **296**, S. 544–547, (1982).
- Köln, Kernphysik Universität zu: *Gamma-Spektroskopie mit einem HPGe-Detektor*, Skript, (2010).
- Korkisch, J.: *Handbook of Ion Exchange Resins, Vols. I-VI: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, CRC Press, (1989).
- Korschinek, G., Bergmaier, A., Faestermann, T., Gerstmann, U. C., Knie, K., Rugel, G., Wallner, A., Dillmann, I., Dollinger, G., von Gostomski, Ch Lierse, Kossert, K., Maiti, M., Poutivtsev, M., Remmert, A.: *A new value for the half-life of  $^{10}\text{Be}$  by Heavy-Ion Elastic Recoil Detection and liquid scintillation counting*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**, S. 187-191, (2010).
- Krey, P.W., Hardy, E.P., Pachucki, C., Rourke, F., Coluzza J., Benson, W.K.: *Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil*, *Transuranium nuclides in the environment*. IAEA-SM-199/39. Vienna: IAEA, S. 671-678, (1976).
- Kubik, P.W., Christl, M.:  *$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements at the Zurich 6 MV Tandem AMS facility*, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**, S. 880-883, (2010).
- Kubik, P.W., Dobeli, M., Suter, M.: *Proceedings of the fourth European conference on accelerators in applied research and technology (ECAART-4) Zurich, Switzerland*, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **113**, S. 7, (1996).
- Kubik, P.W., Ivy-Ochs, S., Masarik, J., Frank, M., Schluchter, C.:  *$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  production rates deduced from an instantaneous event within the dendro-calibration curve, the landslide of Kofels, Oetz Valley, Austria*, *Earth and Planetary Science Letters*, **161**, S. 231-241, (1998).
- Kubo, F.R.: *Kosmogene Produktion von Radionukliden*, Dissertation, Technische Universität München, (2001).
- Kuczewski, B.: *Trennung der Oxidationsstufen des Plutoniums mit CE-ICP-MS und Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, (2004).
- Kurz, M.D.: *Cosmogenic helium in a terrestrial igneous rock*, *Nature*, **320**, S. 435-439, (1986).



- Lachner, J., Dillmann, I., Faestermann, T., Korschinek, G., Poutivtsev, M., Rugel, G., Lierse von Gostomski, C., Türler, A., Gerstmann, U.: *Attempt to detect primordial  $^{244}\text{Pu}$  on Earth*, Physical Review C, **85**, S. 15801, (2012).
- Lal, D.: *Investigations of nuclear interactions produced by cosmic rays*, Bombay, Tata Institute of Fundamental Research, (1958).
- Lal, D.: *Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models*, Earth and Planetary Science Letters, **104**, S. 424-439, (1991).
- Lal, D., Arnold, J.R.: *Tracing quartz through the environment*, Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Earth and Planetary Sciences, **94**, S. 1-5, (1985).
- Lal, D., Peters, B.: *Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics*. In: J.G. Wilson and S.A. Wouthuysen, (Eds), Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics **6**, S. 77-243, (1962).
- Lal, D., Peters, B. (1967): Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth, In: K. Sitte (Hrsg.): Kosmische Strahlung II / Cosmic Rays II. Springer Berlin Heidelberg.
- Lariviere, D., Taylor, V.F., Evans, R.D., Cornett, R.J.: *Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **61**, S. 877-904, (2006).
- Lehto, J., Hou, X.: *Chemistry and Analysis of Radionuclides*, Wiley, (2011).
- Leya, I., Lange, H.J., Neumann, S., Wieler, R., Michel, R.: *The production of cosmogenic nuclides in stony meteoroids by galactic cosmic-ray particles*, Meteoritics & Planetary Science, **35**, S. 259-286, (2000).
- Libby, W.F.: *Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation*, Physical Review, **69**, S. 671-672, (1946).
- Libby, W.F., Anderson, E.C., Arnold, J.R.: *Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon*, Science, **109**, S. 227-228, (1949).
- Lieser, K.H.: *Einführung in die Kernchemie*, (1991).
- Lieser, K.H.: *Radionuclides in the Geosphere: sources, mobility, reactions in Natural waters and interactions with solids*, Radiochim. Acta, **70/71**, S. 355–375, (1995).
- Lifton, N.A., Bieber, J.W., Clem, J.M., Duldig, M.L., Evenson, P., Humble, J.E., Pyle, R.: *Addressing solar modulation and long-term uncertainties in scaling secondary cosmic rays for in situ cosmogenic nuclide applications*, Earth and Planetary Science Letters, **239**, S. 140-161, (2005).
- Lisiecki, Lorraine E., Raymo, Maureen E.: *A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records*, Paleoceanography, **20**, S. PA1003, (2005).
- Lobe, I.: *Fate of organic matter in sandy soils of the South African Highveld as influenced by the duration of arable cropping*, Dissertation, Universität Bayreuth im Selbstverlag, (2002).

- Lobe, I., Bol, R., Ludwig, B., du Preez, C.C., Amelung, W.: *Savanna-derived organic matter remaining in arable soils of the South African Highveld after long-term mixed cropping - evidence from  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  natural abundance*, Soil Biol. Biochem., **37**, S. 1898-1909, (2005).
- Lobe, I., Sandhage-Hofmann, A., Brodowski, S., du Preez, C.C., Amelung, W.: *Aggregate dynamics and associated soil organic matter contents as influenced by prolonged arable cropping in the South African Highveld*, Geoderma, **162**, S. 251-259, (2001).
- Lobe, I., Sandhage-Hofmann, A., Brodowski, S., du Preez, C.C., W., Amelung: *Aggregate dynamics and associated soil organic matter contents as influenced by prolonged arable cropping in the South African Highveld*, Geoderma, **162**, S. 251-259, (2011).
- Magill, J., Pfennig, G., Galy, J.: *Karlsruher Nuklidkarte*, Haberbeck, (2006).
- Maps, Google: *BGR Expedition 2007, Queen-Maud-Land, Antartica, aample location of two Nunataks*, (2013).
- Marti, K.: *Cosmic-ray-produced neon and helium in the summit lavas of Maui*, Nature, **325**, S. 335-337, (1987).
- Martin, P., Hancock, G.J.: *Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry*, Research Report 7, (1992).
- Martin, P., Hancock, G.J.: *Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry*, Supervising Scientist Report 180, (2004).
- Masarik, J., Beer, J.: *Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, **104**, S. 12099-12111, (1999).
- Masarik, J., Reedy, R.C.: *Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations*, Earth and Planetary Science Letters, **136**, S. 381-395, (1995).
- Mayer, M.G., Jensen, J.H.D.: *Elementary theory of nuclear shell structure*, Wiley, (1960).
- Mayewski, P.A.: *Glacial geology and late Cenozoic history of the Transantarctic Mountains, Antarctica (Report 56)*, Columbus, Ohio State University, Institute of Polar Studies, **56**, (1975).
- McHargue, L.R., Damon, P.E.: *The global beryllium-10 cycle*, Reviews of Geophysics, **29**, S. 141-158, (1991).
- Mercer, J.H.: *Glacial development and temperature trends in the Antarctic and in South America*, Balkema, Rotterdam, **73**, (1978).
- Merchel, S.: *Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsraten von kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteorite*, (1998).

- Michel, R., Leya, I., Borges, L.: *Production of cosmogenic nuclides in meteoroids: accelerator experiments and model calculations to decipher the cosmic ray record in extraterrestrial matter*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **113**, S. 434-444, (1996).
- Millikan, R.A.: *High-frequency waves of cosmic origin : R. A. Millikan (Science)*, Journal of the Franklin Institute, **201**, S. 136-138, (1926).
- Mitchell, P.I., Sanchez-Cabeza, J.A., Ryan, T.P., McGarry, A.T., Vidal-Quadras, A.: *Preliminary estimates of cumulative caesium and plutonium deposition in the Irish terrestrial environment*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **138**, S. 241-256, (1990).
- Monaghan, M.C., Krishnaswami, S., Turekian, K.K.: *The global-average production rate of  $^{10}\text{Be}$* , Earth and Planetary Science Letters, **76**, S. 279-287, (1986).
- Münster, Univerisät: *Bodenerosion*, <http://hypersoil.uni-muenster.de/0/02/02/02.htm>, (2013).
- Naish, T. et al.: *Obliquity-paced Pliocene West Antarctic ice sheet oscillations*, Nature, **458**, S. 322-328, (2009).
- Niedermann, S.: *Cosmic-ray-produced noble gases in terrestrial rocks: dating tools for surface processes*, Rev. Mineral. Geochem., **47**, S. 731-784, (2002).
- Nishiizumi, K.: *Preparation of  $^{26}\text{Al}$  AMS standards*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **223–224**, S. 388-392, (2004).
- Nishiizumi, K., Finkel, R.C., Klein, J., Kohl, C.P.: *Cosmogenic production of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in water targets*, Journal of Geophysical Research-Solid Earth, **101**, S. 22225-22232, (1996).
- Nishiizumi, K., Imamura, M., Caffee, M.W., Southon, J.R., Finkel, R.C., McAninch, J.: *Absolute calibration of  $^{10}\text{Be}$  AMS standards*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **258**, S. 403-413, (2007).
- Nishiizumi, K., Kohl, C.P., Arnold, J.R., Klein, J., Fink, D., Middleton, R.: *Cosmic ray produced  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in Antarctic rocks: exposure and erosion history*, Earth and Planetary Science Letters, **104**, S. 440-454, (1991).
- Nishiizumi, K., Lal, D., Klein, J., Middleton, R., Arnold, J.R.: *Production of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  by cosmic rays in terrestrial quartz in-situ and implications for erosion rates*, Nature, **319**, S. 134-136, (1986).
- Nishiizumi, K., Winterer, E.L., Kohl, C.P., Klein, J., Middleton, R., Lal, D., Arnold, J.R.: *Cosmic-Ray production rates of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in quartz from glacially polished rocks*, Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, **94**, S. 17907-17915, (1989).
- Nishizumi, K., Klein, J., Middleton, R., Craig, H.: *In situ produced  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in olivine from Maui [abs.]*, **68**, S. 1286, (1987).

- Nyhan, J. W., Miera, F. R., Neher, R. E.: *Distribution of Plutonium in Trinity Soils after 28 Years I*, J. Environ. Qual., **5**, S. 431-437, (1976).
- O'Donnell, R.G., Mitchel, P.I., Priest, N.D., Strange, L. Fox, Al, Henshaw, D.L., Long, D.C.: (1997). Variations in the concentrations of plutonium, strontium-90 and total alpha-emitters in human teeth collected within the British Isles., Science of the Total Environment (201)S. 235-243
- Perkins, R.W. und Thomas, C.W.: *Worldwide Fallout. in W. C. Hanson: Transuranic elements in the environment*, U.S. Department of Energy, (1980).
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., PÉpin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M.: *Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica*, Nature, **399**, S. 429-436, (1999).
- Phillips, F.M., Leavy, B.D., Jannik, N.O., Elmore, D., Kubik, P.W.: *The accumulation of cosmogenic chlorine-36 in rocks - a method for surface exposure dating*, Science, **231**, S. 41-43, (1986).
- Phillips, F.M., Stone, W.D., Fabryka-Martin, J.T.: *An improved approach to calculating low-energy cosmic-ray neutron fluxes near the land/atmosphere interface*, Chemical Geology, **175**, S. 689-701, (2001).
- Pimpl, Max, Schüttelkopf, Heinz: *Transport von Plutonium, Americium und Curium aus Böden in Pflanzen durch Wurzel Aufnahme*, Karlsruhe, Kernforschungszentrum, (1979).
- Pollard, D., DeConto, R.M.: *Modelling West Antarctic ice sheet growth and collapse through the past five million years*, Nature, **458**, S. 329-332, (2009).
- Poreba, G.J.: *Caesium-137 as a soil tracer: a review*, Geochronometria, **25**, S. 37-46, (2006).
- Priest, N.D., Pich, G.M., Fifield, L.K., Cresswell, R.G.: *Accelerator mass spectrometry for the detection of ultra-low levels of plutonium in urine, including that excreted after the ingestion of Irish sea sediments*, Radiation Research, **152**, S. 16-18, (1999).
- Putnam, A. E., Schaefer, J. M., Barrell, D. J. A., Vandergoes, M., Denton, G. H., Kaplan, M. R., Finkel, R. C., Schwartz, R., Goehring, B. M., Kelley, S. E.: *In situ cosmogenic <sup>10</sup>Be production-rate calibration from the Southern Alps, New Zealand*, Quaternary Geochronology, **5**, S. 392-409, (2010).
- Raisbeck, G.M., Yiou, F.: *Production of long-lived cosmogenic nuclei and their applications*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **5**, S. 91-99, (1984).
- Raisbeck, G.M., Yiou, F., Peghaire, A., Guillot, J., Uzureau, J. : *Symposium on Accelerator Mass Spectrometry*, Argonne National Laboratory, **ANL/PHY-81-1**, S. 426, (1981).
- Reedy, R.C., Arnold, J.R., Lal, D.: *Cosmic-Ray Record in Solar System Matter*, Annual Review of Nuclear and Particle Science, **33**, S. 505-538, (1983).

- Richard, B.F., Coral, M.B., Chu, S.Y.F.: *Table of isotopes*, Wiley, (1999).
- Riedel, E.: *Anorganische Chemie*, de Gruyter, (2004).
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Yu. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. V., Mueller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J. L., Sassi, F. P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D. R.: *Nomenclature of the micas*, Mineralogical Magazine, **63**, S. 267-279, (1999).
- Ritchie, J.C., Spraberr, J., McHenry, J.R.: *Estimating soil erosion from redistribution of Fallout Cs-137*, Soil Science Society of America Journal, **38**, S. 137-139, (1974).
- Saha, P., Bandyopadhyay, T.: *Alpha-Quartz 2. Crystal chemistry, and nature and distribution of impurities*, Bulletin of Materials Science, **1**, S. 79-93, (1979).
- Sahli, H.: *alpha-Spektrometrie*,
- Sampson, T.E., Laboratory, Los Alamos National: *Plutonium isotopic composition by gamma-ray spectroscopy: A review*, Los Alamos National Laboratory, (1986).
- Schimmack, W. , Auerswald, K., Bunzl, K.: *Estimation of soil erosion and deposition rates at an agricultural site in Bavaria, Germany, as derived from fallout radiocesium and plutonium as tracers*, Naturwissenschaften **89**, S. 43-46, (2002).
- Schlickeiser, R.: *Cosmic ray astrophysics*, Berlin, Springer, (2002).
- Seaborg, G. T., Wahl, A. C., Kennedy, J. W.: *Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium*, Physical Review, **69**, S. 367-367, (1946).
- Seaborg, G.T., Perlman, M.L.: *Search for Elements 94 and 93 in Nature. Presence of 94239 in Pitchblende*, J. Am. Chem. Soc, **70**, S. 1571–1573, (1948).
- Serber, R.: *Nuclear Reactions at High Energies*, Physical Review, **72**, S. 1114-1115, (1947).
- Shaw, G.: *Radioactivity in the Terrestrial Environment*, Elsevier Science, (2007).
- Siame, L.L., Boursès, D.L., Brown, E.T.: *In situ-produced cosmogenic nuclides and quantification of geological processes*, Geological Society of America, (2006).
- Simpson, J.A.: *Elemental and Isotopic Composition of the Galactic Cosmic Rays*, Annual Review of Nuclear and Particle Science, **33**, S. 323-382, (1983).
- Smith, J.: *The Facts on File Dictionary of Earth Science*, Infobase Publishing, Facts On File, Incorporated, (2009).
- Smith, J.N., Ellis, K.M., Nelson, D.N.: *Time-dependent modeling of fallout radionuclide transport in a drainage basin: significance of “slow” erosional and “fast” hydrological components*, Chemical Geology, **63**, S. 157–180, (1987).
- Srinivasan, B.: *Barites: anomalous xenon from spallation and neutron-induced reactions*, Earth and Planetary Science Letters, **31**, S. 129-141, (1976).
- Stone, J.O.: *Air pressure and cosmogenic isotope production*, Journal of Geophysical Research: Solid Earth, **105**, S. 23753-23759, (2000).

- Suyu, S.H., Marshall, P.J., Auger, M.W., Hilbert, S., Blandford, R.D., Koopmans, L.V.E., Fassnacht, C.D., Treu, T.: *Dissecting the Gravitational lens B1608+656. II. Precision Measurements of the Hubble Constant, Spatial Curvature, and the Dark Energy Equation of State*, The Astrophysical Journal, **711**, S. 201, (2010).
- Synal, H.A., Paul-Scherrer-Institut, Mittelenergiephysik, ETHZ. Institut für: *10 Jahre Beschleunigermassenspektrometrie in der Schweiz*, Paul-Scherrer-Institut Würenlingen und Villigen (PSI), (1992).
- Talvitie, N.A.: *Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination*, Analytical Chemistry, **44**, S. 280-283, (1972).
- Tamura, T.: *Distribution and Characterization of Plutonium in Soils from Nevada Test Site I*, J. Environ. Qual., **4**, S. 350-354, (1975).
- Tamura, T.: *Characterization of plutonium in surface soils from area 13 of the Nevada Test Site*, Oak Ridge National Laboratory, Environmental Sciences Division, (1976).
- Taylor, D.M.: *Environmental plutonium in humans.*, Applied Radiation and Isotopes, **46**, S. 1245–1252, (1995).
- Teruo, I., Shigeo, T.:  *$^{10}\text{Be}$  in marine sediments, Earth's environment and cosmic rays*, Nature, **277**, S. 209-210, (1979).
- Tiedemann, R., Sarnthein, M., Shackleton, N. J.: *Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic  $\delta^{18}\text{O}$  and dust flux records of ODP Site 659*, Paleoceanography, **9**, S. 619-638, (1994).
- Tims, S.G., Everett, S.E, Fifield, L.K., Hancock, G.J., Bartley, R.: *Plutonium as a tracer of soil and sediment movement in the Herbert River, Australia*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **268**, S. 1150-1154, (2010).
- Tims, S.G., Hancock, G.J., Wacker, L., Fifield, L.K.: *Measurements of Pu and Ra isotopes in soils and sediments by AMS*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **223**, S. 796-801, (2004).
- Tschudi, S.: *Surface Exposure Dating: A Geologist's View with Examples from Both Hemispheres*, Dissertation, Universität Bern, (2000).
- UKAEA: *Certified Nuclear Reference Material No.: UK Pu 5/92138*, in: H.L. Chemistry Division, Oxfordshire OX11 0RA,
- UNSCEAR: *Exposure from Man-made Sources of Radiation Report volume 1: Sources, Annex C.*, (2000a).
- UNSCEAR: *Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annex*, Bernan Assoc, (2000b).
- UNSCEAR: *Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Bd. 1: Sources*, (2002).

- Vogt, S.: *Untersuchungen zur tiefenabhängigen Produktion langlebiger kosmogener Radionuklide in Meteoriten. Nachweis der Radioisotope  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{53}\text{Mn}$  und  $^{59}\text{Ni}$  mittels ultrasensitiver Analysenmethoden*, Dissertation, Universität zu Köln, (1988).
- Vogt, S., Herpers, U.: *Radiochemical Separation Techniques for the Determination of Long-lived Radionuclides in Meteorites by means of Accelerator-Mass-Spectrometry*, Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, **331**, S. 186-188, (1988).
- Wallner, C.; Faestermann, T.; Gerstmann, U.; Knie, K.; Korschinek, G.; Lierse, C.; Rugel, G.: *Supernova produced and anthropogenic  $^{244}\text{Pu}$  in deep sea manganese encrustations*, New Astronomy Reviews, **48**, S. 145-150, (2003).
- Watters, R.L., Edginton, D.N., Hakonson, T.E., Hanson, W.C., Smith, M.H., Whicker, F.W., und Wildung, R.E.: *Synthesis of the research literature. In Transurane Elements in the Environment*, U.S. Department of Energy, **TIC 22800**, S. 1-44, (1980).
- Webb, P. N., Harwood, D. M., McKelvey, B. C., Mercer, J. H., Stott, L D.: *Cenozoic marine sedimentation and ice-volume variation on the East Antarctic craton*, Geology, **12**, S. 287-291, (1984).
- Webb, P.N., Harwood, D.M.: *Late Cenozoic glacial history of the Ross embayment, Antarctica*, Quaternary Science Reviews, **10**, S. 215-223, (1991).
- Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N.: *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, (2007).
- Wieler, R., Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R.: *Cosmic-ray-produced noble gases in meteorites*, Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry, **47**, S. 125-170, (2002).
- Wiesel, H.: *Untersuchung des in-situ gebildeten kosmogenen Radionuklids  $^{10}\text{Be}$  zur Rekonstruktion der Bedeckungsgeschichte antarktischer Gesteinsproben*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, (2011).
- Wilson, J.G., Wouthuysen, S.A.: *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics*, North-Holland Publishing Company, (1962).
- Winkler, S., Ahmad, I., Golser, R., Kutschera, W., Orlandini, K.A., Paul, M., Priller, A., Steier, P., Vockenhuber, C.: *Anthropogenic  $^{244}\text{Pu}$  in the environment*, New Astronomy Reviews, **48**, S. 151-154, (2004).
- Wong, K.M.: *Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms*, Analytica Chimica Acta, **56**, S. 355-364, (1971).
- WRB, IUSS Working Group: *World Reference Base for Soil Resources*, World Soil Resources Reports No, **103**, (2007).
- Wyse, E.J., Lee, S.H., La Rosa, J., Povinec, P., de Mora, S.J.: *ICP-sector field mass spectrometry analysis of plutonium isotopes: recognizing and resolving potential interferences*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **16**, S. 1107-1111, (2001).

- Yamazaki, T., Ioka, N.: *Long-term secular variation of the geomagnetic field during the last 200 kyr recorded in sediment cores from the western equatorial Pacific*, Earth and Planetary Science Letters, **128**, S. 527-544, (1994).
- Yiou, F., Raisbeck, G.: *Accelerator Mass-Spectrometry - Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Accelerator Mass-Spectrometry Paris - France*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, **52**, S. 5-6, (1990).
- Yiou, F., Raisbeck, G.M., Bourles, D., Lorius, C., Barkov, N.I.: *<sup>10</sup>Be in ice at Vostok, Antarctica during the last climatic cycle*, Nature, **316**, S. 616, (1985).
- Yokoyama, Y., Reyss, J. L., Guichard, F.: *Production of radionuclides by cosmic rays at mountain altitudes*, Earth and Planetary Science Letters, **36**, S. 44-50, (1977).
- Zapata, F.: *Handbook for the Assessment of Soil Erosion and Sedimentation Using Environmental Radionuclides*, Springer, (2002).
- Zhang, Y.: *The age and accretion of the earth*, Earth-Science Reviews, **59**, S. 235-263, (2002).



## 11. Anhang

### 11.1 <sup>137</sup>Cs-Messprotokolle

GAMMA	Probe	Name	HS0	0-20				
Spectrum	ID	HS0T01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	170124	Cast	date	07.01.2012				
Mass(g)	51.773	Count	date	13.02.2012				
Detector	T	Decay	days	6				
Geometry	L	Report	date	13.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185.71	57.20	2926	121	17.47	17.20	39.51	3.04
Th-234	63.29	4.80	2447	195	14.02	14.38	34.36	2.06
Pb-214	295.22	19.30	4849	85	29.33	28.50	30.89	0.83
Pb-214	351.93	37.60	7538	77	45.93	44.31	29.30	0.70
Bi-214	609.31	46.10	4330	68	26.37	25.45	29.50	0.80
Pb-210	46.54	4.25	2508	166	15.16	14.74	37.62	2.00
Ac-228	338.32	Nov 27	3536	80	20.80	20.79	44.76	1.32
Ac-228	911.20	25.80	3079	54	18.21	18. Okt	45.28	1.31
Ac-228	968.97	15.80	2418	105	13.93	14.21	46.22	1.79
Pb-212	238.63	43.30	23958	212	141.44	140.83	44.31	1.17
Tl-208C	583.19	30.37	4173	66	24.71	24.53	43.45	1.18
K-40	1461.00	Okt 67	4746	43	28.96	27.90	222.17	5.66
Cs-137	661.66	85.10	348	63	02. Apr	02. Apr	1.06	0.13
Be-7	477.60	Okt 52	48	72	0.31	0.28	0.96	0.88
Am-241	59.54	35.90	283	181	Jan 66	1.66	0.45	0.18
Th-230	67.67	0.38	506	172	Feb 97	2.97	54.99	11.71
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	34,36	2,06	-	Wtd	ave.	of	U-235/Th-234	
Rn-222	29.82	0.45	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	37.62	2.00						
Ra-228	45.28	0.83	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	43.89	0.83	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	222.17	5.66						
Cs-137	1.06	0.13	-	Correct	to	13.02.2012		
Be-7	0.96	0.88	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	HS45 0-20					
Spectrum	ID	HS45T01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	171370	Cast	date	07.02.2012				
Mass(g)	59.570	Count	date	10.02.2012				
Detector	T	Decay	days	3				
Geometry	L	Report	date	10.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,2	3514	123	20,78	20,51	46,02	2,93
Th-234	63,29	4,8	2955	194	16,89	17,25	37,57	1,92
Pb-214	295,22	19,3	5150	86	30,88	30,05	28,97	0,77
Pb-214	351,93	37,6	8354	78	50,37	48,75	28,65	0,68
Bi-214	609,31	46,1	4810	65	28,99	28,07	28,79	0,75
Pb-210	46,54	4,25	2564	165	15,38	14,96	34,89	1,83
Ac-228	338,32	11,27	3579	80	20,9	20,89	40,13	1,18
Ac-228	911,2	25,8	3087	55	18,12	18,01	40,04	1,16
Ac-228	968,97	15,8	2411	102	13,79	14,07	40,8	1,56
Pb-212	238,63	43,3	24930	214	146,09	145,48	40,5	1,07
Tl-208C	583,19	30,37	4392	66	25,81	25,63	40,19	1,07
K-40	1461	10,67	3298	45	20,31	19,25	136,85	3,84
Cs-137	661,66	85,1	227	62	1,33	1,33	0,61	0,11
Be-7	477,6	10,52	9	72	0,08	0,05	0,16	0,77
Am-241	59,54	35,9	-17	196	-0,1	-0,1	-0,02	0,17
Th-230	67,67	0,38	565	175	3,3	3,3	54,95	10,68
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	37,57	1,92						
Rn-222	28,79	0,42	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	34,89	1,83						
Ra-228	40,24	0,73	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	40,35	0,76	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	136,85	3,84						
Cs-137	0,61	0,11	-	Correct	to	10.02.2012		
Be-7	0,16	0,77	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	KR0	0-20				
Spectrum	ID	KR0R01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	158014	Cast	date	07.02.2012				
Mass(g)	61.152	Count	date	10.02.2012				
Detector	R	Decay	days	3				
Geometry	L	Report	date	10.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,2	2049	110	13,37	12,97	29,73	2,4
Th-234	63,29	4,8	1485	173	9,44	9,4	19,8	1,66
Pb-214	295,22	19,3	2787	78	18,46	17,64	17,23	0,56
Pb-214	351,93	37,6	4507	70	30,19	28,52	17,06	0,46
Bi-214	609,31	46,1	2735	60	18,36	17,31	18,12	0,56
Pb-210	46,54	4,25	1904	149	12,07	12,05	27,85	1,67
Ac-228	338,32	11,27	2210	73	14,03	13,99	27,35	0,97
Ac-228	911,2	25,8	1990	49	12,72	12,59	29,08	0,98
Ac-228	968,97	15,8	1321	100	8,28	8,36	25,4	1,45
Pb-212	238,63	43,3	16025	192	102,5	101,41	28,86	0,79
Tl-208C	583,19	30,37	2827	58	18,17	17,89	28,76	0,87
K-40	1461	10,67	5845	38	37,78	36,99	277,3	6,74
Cs-137	661,66	85,1	379	54	2,29	2,4	1,15	0,12
Be-7	477,6	10,52	-32	65	-0,18	-0,2	-0,61	0,76
Am-241	59,54	35,9	79	211	0,5	0,5	0,12	0,2
Th-230	67,67	0,38	119	123	0,75	0,75	12,17	7,7
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	19,8	1,66						
Rn-222	17,41	0,3	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	27,85	1,67						
Ra-228	27,7	0,62	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	28,82	0,58	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	277,3	6,74						
Cs-137	1,15	0,12	-	Correct	to	10.02.2012		
Be-7	-0,61	0,76	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	KR40	0-20				
Spectrum	ID	KR40R01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	245205	Cast	date	07.02.2012				
Mass(g)	65.401	Count	date	14.02.2012				
Detector	R	Decay	days	7				
Geometry	L	Report	date	14.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide	Energy	Yield	Peak	LC	GCPKS	Net rate	Activity	Error
Name	(keV)	(%)	area	counts	(mBq)	(mBq)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
U-235	185,71	57,2	3027	137	12,74	12,34	23,51	1,91
Th-234	63,29	4,8	2398	220	9,82	9,78	19,72	1,33
Pb-214	295,22	19,3	4980	97	21,13	20,31	18,8	0,51
Pb-214	351,93	37,6	7861	87	33,73	32,06	18,15	0,44
Bi-214	609,31	46,1	4402	76	19	17,95	17,75	0,49
Pb-210	46,54	4,25	2628	190	10,74	10,72	23,88	1,33
Ac-228	338,32	11,27	3725	91	15,23	15,19	28,2	0,84
Ac-228	911,2	25,8	2989	63	12,32	12,19	26,66	0,8
Ac-228	968,97	15,8	2331	123	9,42	9,5	27,33	1,18
Pb-212	238,63	43,3	24340	242	100,35	99,26	26,43	0,7
Tl-208C	583,19	30,37	4393	72	18,2	17,92	27,22	0,74
K-40	1461	10,67	9725	52	40,45	39,66	281,96	6,4
Cs-137	661,66	85,1	219	69	0,78	0,89	0,4	0,08
Be-7	477,6	10,52	1	81	0,03	0,01	0,02	0,58
Am-241	59,54	35,9	-106	271	-0,43	-0,43	-0,1	0,15
Th-230	67,67	0,38	262	153	1,07	1,07	16,52	5,96
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide	Activity	Error						
Name	(Bq/kg)	(Bq/kg)						
Th-234	19,72	1,33						
Rn-222	18,21	0,27	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	23,88	1,33						
Ra-228	27,38	0,52	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	26,81	0,51	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	281,96	6,4						
Cs-137	0,40	0,08	-	Correct	to	14.02.2012		
Be-7	0,02	0,58	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW0	0-20				
Spectrum	ID	TW0R01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	97997,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	62,246	Count	date	15.02.2012				
Detector	R	Decay	days	8,00				
Geometry	L	Report	date	15.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	1761,00	89,00	18,37	17,97	38,19	3,27
Th-234	63,29	4,80	1190,00	151,00	12,18	12,14	25,28	2,31
Pb-214	295,22	19,30	2730,00	64,00	28,68	27,86	26,83	0,84
Pb-214	351,93	37,60	4233,00	57,00	44,87	43,20	25,47	0,68
Bi-214	609,31	46,10	2346,00	51,00	24,99	23,94	24,69	0,79
Pb-210	46,54	4,25	1622,00	127,00	16,57	16,55	37,87	2,30
Ac-228	338,32	11,27	1827,00	61,00	18,68	18,64	35,95	1,33
Ac-228	911,20	25,80	1488,00	41,00	15,32	15,19	34,57	1,27
Ac-228	968,97	15,80	1168,00	77,00	11,84	11,92	35,70	1,91
Pb-212	238,63	43,30	12669,00	159,00	130,37	129,28	35,68	1,01
Tl-208C	583,19	30,37	2236,00	48,00	23,09	22,81	36,13	1,16
K-40	1461,00	10,67	3570,00	33,00	37,22	36,43	269,26	7,22
Cs-137	661,66	85,10	424,00	46,00	4,21	4,32	2,04	0,17
Be-7	477,60	10,52	19,00	52,00	0,21	0,19	0,58	0,98
Am-241	59,54	35,90	8,00	147,00	0,08	0,08	0,02	0,22
Th-230	67,67	0,38	119,00	103,00	1,21	1,21	19,31	10,34
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	25,28	2,31						
Rn-222	25,60	0,44	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	37,87	2,30						
Ra-228	35,32	0,83	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	35,88	0,76	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	269,26	7,22						
Cs-137	1,92	0,12	-	Correct	to	11.02.2012		
Be-7	0,58	0,98	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW0	20-40				
Spectrum	ID	TW0T01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	94213	Cast	date	07.02.2012				
Mass(g)	69.804	Count	date	08.02.2012				
Detector	T	Decay	days	1				
Geometry	L	Report	date	08.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	1757	94	18,92	18,65	37,50	3,14
Th-234	63,29	4,80	1334,00	155	13,80	14,16	27,14	2,28
Pb-214	295,22	19,30	2557,00	66	27,97	27,14	23,05	0,75
Pb-214	351,93	37,60	4134,00	59	45,50	43,88	22,68	0,61
Bi-214	609,31	46,10	2379,00	52	26,17	25,25	22,64	0,72
Pb-210	46,54	4,25	1097,00	127	12,07	11,65	24,87	2,04
Ac-228	338,32	11,27	2149	62	22,82	22,81	38,74	1,32
Ac-228	911,20	25,80	1850	44	19,75	19,64	38,38	1,30
Ac-228	968,97	15,80	1414	80	14,72	15,00	38,43	1,83
Pb-212	238,63	43,30	14190	166	151,22	150,61	37,47	1,03
Tl-208C	583,19	30,37	2584	50	27,61	27,43	37,62	1,15
K-40	1461,00	10,67	4245	34	46,12	45,06	283,58	7,31
Cs-137	661,66	85,10	40	52	0,42	0,42	0,17	0,14
Be-7	477,60	10,52	13	55	0,17	0,14	0,37	0,94
Am-241	59,54	35,90	-15	155	-0,16	-0,16	-0,03	0,22
Th-230	67,67	0,38	272	107	2,89	2,89	43,05	10,62
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	27,14	2,28						
Rn-222	22,77	0,40	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	24,87	2,04						
Ra-228	38,53	0,83	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	37,54	0,77	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	283,58	7,31						
Cs-137	0,17	0,14	-	Below	critical	limit		
Be-7	0,37	0,94	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW8	0-20				
Spectrum	ID	TW8R01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	98876,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	65,983	Count	date	11.02.2012				
Detector	R	Decay	days	4,00				
Geometry	L	Report	date	11.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	1521,00	90,00	15,78	15,38	29,87	2,96
Th-234	63,29	4,80	1512,00	142,00	15,33	15,29	31,15	2,17
Pb-214	295,22	19,30	2287,00	64,00	23,95	23,13	21,26	0,72
Pb-214	351,93	37,60	3948,00	57,00	41,59	39,92	22,45	0,61
Bi-214	609,31	46,10	2218,00	49,00	23,48	22,43	22,02	0,72
Pb-210	46,54	4,25	1370,00	125,00	13,87	13,85	30,73	2,09
Ac-228	338,32	11,27	1862,00	58,00	18,88	18,84	34,73	1,25
Ac-228	911,20	25,80	1503,00	41,00	15,33	15,20	33,01	1,21
Ac-228	968,97	15,80	1110,00	81,00	11,14	11,22	32,04	1,83
Pb-212	238,63	43,30	12467,00	159,00	127,18	126,09	33,50	0,94
Tl-208C	583,19	30,37	2233,00	47,00	22,87	22,59	34,06	1,09
K-40	1461,00	10,67	2891,00	34,00	30,03	29,24	206,41	5,86
Cs-137	661,66	85,10	288,00	45,00	2,80	2,91	1,31	0,15
Be-7	477,60	10,52	-7,00	53,00	-0,06	-0,08	-0,22	0,94
Am-241	59,54	35,90	79,00	177,00	0,80	0,80	0,18	0,25
Th-230	67,67	0,38	200,00	102,00	2,02	2,02	30,99	9,85
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	31,15	2,17						
Rn-222	21,97	0,39	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	30,73	2,09						
Ra-228	33,51	0,79	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	33,74	0,71	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	206,41	5,86						
Cs-137	1,31	0,15	-	Correct	to	11.02.2012		
Be-7	-0,22	0,94	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW12	0-20				
Spectrum	ID	TW12S01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	171159,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	76,568	Count	date	16.02.2012				
Detector	S	Decay	days	9,00				
Geometry	L	Report	date	16.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method			
					)			
Nuclide	Energy	Yield	Peak	LC	GCPKS	Net rate	Activit	Error
name	(keV)	(%)	area	counts	(mBq)	(mBq)	y (Bq/kg)	(Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	3431,00	127,00	20,38	20,04	31,94	2,37
Th-234	63,29	4,80	2483,00	216,00	14,34	14,51	26,13	1,68
Pb-214	295,22	19,30	5711,00	90,00	34,14	33,37	25,59	0,66
Pb-214	351,93	37,60	9216,00	81,00	55,44	53,84	25,30	0,59
Bi-214	609,31	46,10	5363,00	70,00	32,21	31,33	25,47	0,65
Pb-210	46,54	4,25	2974,00	183,00	17,64	17,37	35,02	1,76
Ac-228	338,32	11,27	3835,00	85,00	22,30	22,40	34,59	1,00
Ac-228	911,20	25,80	3110,00	59,00	18,28	18,17	32,13	0,94
Ac-228	968,97	15,80	2531,00	111,00	14,75	14,79	34,55	1,34
Pb-212	238,63	43,30	26029,00	226,00	152,80	152,07	33,81	0,90
Tl-208C	583,19	30,37	4632,00	66,00	27,19	27,06	33,68	0,89
K-40	1461,00	10,67	7655,00	48,00	45,52	44,72	255,33	5,97
Cs-137	661,66	85,10	471,00	56,00	2,65	2,75	1,03	0,09
Be-7	477,60	10,52	27,00	76,00	0,19	0,16	0,37	0,65
Am-241	59,54	35,90	-11,00	262,00	-0,07	-0,07	-0,01	0,19
Th-230	67,67	0,38	273,00	149,00	1,60	1,60	22,05	7,45
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide	Activity	Error						
name	(Bq/kg)	(Bq/kg)						
Th-234	26,13	1,68						
Rn-222	25,44	0,36	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	35,02	1,76						
Ra-228	33,54	0,61	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	33,75	0,63	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	255,33	5,97						
Cs-137	1,03	0,09	-	Correct	to	16.02.2012		
Be-7	0,37	0,65	-	Below	critical	limit		



# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW32	0-20				
Spectrum	ID	TW32T01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	173155,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	65,443	Count	date	15.02.2012				
Detector	T	Decay	days	8,00				
Geometry	L	Report	date	15.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide	Energy	Yield	Peak	LC	GCPKS	Net rate	Activity	Error
name	(keV)	(%)	area	counts	(mBq)	(mBq)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	3397,00	126,00	19,89	19,62	37,21	2,69
Th-234	63,29	4,80	2574,00	207,00	14,51	14,87	29,98	1,81
Pb-214	295,22	19,30	5437,00	91,00	32,23	31,40	28,06	0,74
Pb-214	351,93	37,60	9117,00	80,00	54,27	52,65	28,65	0,67
Bi-214	609,31	46,10	5128,00	68,00	30,54	29,62	28,04	0,72
Pb-210	46,54	4,25	2776,00	176,00	16,45	16,03	35,41	1,83
Ac-228	338,32	11,27	3804,00	84,00	21,98	21,97	39,20	1,14
Ac-228	911,20	25,80	3141,00	59,00	18,25	18,14	37,33	1,09
Ac-228	968,97	15,80	2479,00	113,00	14,04	14,32	38,54	1,53
Pb-212	238,63	43,30	25628,00	223,00	148,62	148,01	38,01	1,01
Tl-208C	583,19	30,37	4409,00	67,00	25,64	25,46	36,86	0,98
K-40	1461,00	10,67	7211,00	48,00	42,70	41,64	275,20	6,50
Cs-137	661,66	85,10	390,00	63,00	2,25	2,25	0,97	0,11
Be-7	477,60	10,52	10,00	74,00	0,09	0,06	0,16	0,72
Am-241	59,54	35,90	308,00	197,00	1,78	1,78	0,41	0,16
Th-230	67,67	0,38	579,00	184,00	3,34	3,34	52,12	10,33
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide	Activity	Error						
name	(Bq/kg)	(Bq/kg)						
Th-234	29,98	1,81						
Rn-222	28,27	0,41	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	35,41	1,83						
Ra-228	38,29	0,70	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	37,42	0,70	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	275,20	6,50						
Cs-137	0,97	0,11	-	Correct	to	15.02.2012		
Be-7	0,16	0,72	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW40	0-20				
Spectrum	ID	TW40S01	Pb	atten.	1.0+-0.020			
Livetime(sec)	161526,00	Cast	date	07.02.2012				
Mass(g)	66,064	Count	date	09.02.2012				
Detector	S	Decay	days	2,00				
Geometry	L	Report	date	09.02.2012,00				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	2574,00	120,00	16,27	15,93	30,56	2,40
Th-234	63,29	4,80	2297,00	190,00	14,05	14,22	28,06	1,73
Pb-214	295,22	19,30	4036,00	84,00	25,75	24,98	21,51	0,61
Pb-214	351,93	37,60	6402,00	75,00	41,24	39,64	20,91	0,52
Bi-214	609,31	46,10	3593,00	67,00	23,12	22,24	20,41	0,58
Pb-210	46,54	4,25	2240,00	167,00	14,14	13,87	30,29	1,74
Ac-228	338,32	11,27	3123,00	78,00	19,23	19,33	33,26	1,03
Ac-228	911,20	25,80	2640,00	54,00	16,45	16,34	32,46	0,99
Ac-228	968,97	15,80	2126,00	105,00	13,12	13,16	34,43	1,45
Pb-212	238,63	43,30	21217,00	209,00	132,08	131,35	33,36	0,88
Tl-208C	583,19	30,37	3840,00	63,00	23,90	23,77	33,40	0,92
K-40	1461,00	10,67	6775,00	45,00	42,75	41,95	267,25	6,36
Cs-137	661,66	85,10	322,00	51,00	1,89	1,99	0,83	0,09
Be-7	477,60	10,52	21,00	70,00	0,16	0,13	0,36	0,72
Am-241	59,54	35,90	-34,00	236,00	-0,21	-0,21	-0,05	0,20
Th-230	67,67	0,38	150,00	135,00	0,93	0,93	13,94	7,72
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	28,06	1,73						
Rn-222	20,92	0,33	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	30,29	1,74						
Ra-228	33,16	0,64	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	33,38	0,64	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	267,25	6,36						
Cs-137	0,83	0,09	-	Correct	to	09.02.2012		
Be-7	0,36	0,72	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW60	20-40				
Spectrum	ID	TW60R01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	94247,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	54,266	Count	date	08.02.2012				
Detector	R	Decay	days	1,00				
Geometry	L	Report	date	08.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	1353,00	87,00	14,76	14,36	33,34	3,43
Th-234	63,29	4,80	1220,00	137,00	12,98	12,94	29,80	2,45
Pb-214	295,22	19,30	2097,00	62,00	23,07	22,25	23,98	0,84
Pb-214	351,93	37,60	3273,00	55,00	36,40	34,73	22,96	0,66
Bi-214	609,31	46,10	1879,00	47,00	20,99	19,94	23,13	0,80
Pb-210	46,54	4,25	968,00	119,00	10,29	10,27	25,49	2,20
Ac-228	338,32	11,27	1597,00	58,00	16,99	16,95	36,46	1,42
Ac-228	911,20	25,80	1499,00	39,00	16,04	15,91	40,55	1,47
Ac-228	968,97	15,80	1175,00	76,00	12,39	12,47	41,92	2,21
Pb-212	238,63	43,30	11547,00	154,00	123,61	122,52	38,48	1,09
Tl-208C	583,19	30,37	1983,00	45,00	21,32	21,04	37,47	1,24
K-40	1461,00	10,67	2782,00	31,00	30,31	29,52	243,83	6,97
Cs-137	661,66	85,10	11,00	48,00	0,01	0,12	0,06	0,16
Be-7	477,60	10,52	-15,00	52,00	-0,14	-0,16	-0,53	1,12
Am-241	59,54	35,90	189,00	135,00	2,00	2,00	0,52	0,23
Th-230	67,67	0,38	158,00	95,00	1,67	1,67	29,33	11,06
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	29,80	2,45						
Rn-222	23,29	0,43	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	25,49	2,20						
Ra-228	39,04	0,93	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	38,04	0,82	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	243,83	6,97						
Cs-137	0,06	0,16	-	Below	critical	limit		
Be-7	-0,53	1,12	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW60	0-20				
Spectrum	ID	TW60S01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	245240,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	64,995	Count	date	14.02.2012				
Detector	S	Decay	days	7,00				
Geometry	L	Report	date	14.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	4204,00	148,00	17,48	17,14	33,40	2,18
Th-234	63,29	4,80	3158,00	240,00	12,71	12,88	25,43	1,46
Pb-214	295,22	19,30	6327,00	104,00	26,57	25,80	22,50	0,58
Pb-214	351,93	37,60	10470,00	94,00	44,29	42,69	22,81	0,52
Bi-214	609,31	46,10	6016,00	81,00	25,41	24,53	22,82	0,58
Pb-210	46,54	4,25	3561,00	201,00	14,79	14,52	32,03	1,52
Ac-228	338,32	11,27	4898,00	98,00	19,87	19,97	34,79	0,95
Ac-228	911,20	25,80	4180,00	68,00	17,15	17,04	34,30	0,93
Ac-228	968,97	15,80	3299,00	128,00	13,41	13,45	35,65	1,26
Pb-212	238,63	43,30	33363,00	259,00	136,77	136,04	34,89	0,90
Tl-208C	583,19	30,37	5777,00	78,00	23,68	23,55	33,55	0,85
K-40	1461,00	10,67	9586,00	55,00	39,89	39,09	252,19	5,74
Cs-137	661,66	85,10	297,00	65,00	1,11	1,21	0,51	0,07
Be-7	477,60	10,52	23,00	86,00	0,12	0,09	0,26	0,59
Am-241	59,54	35,90	-69,00	291,00	-0,28	-0,28	-0,06	0,16
Th-230	67,67	0,38	185,00	167,00	0,76	0,76	11,48	6,37
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	25,43	1,46						
Rn-222	22,72	0,32	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	32,03	1,52						
Ra-228	34,78	0,59	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	34,18	0,62	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	252,19	5,74						
Cs-137	0,51	0,07	-	Correct	to	14.02.2012		
Be-7	0,26	0,59	-	Below	critical	limit		

# Anhang

GAMMA	Probe	Name	TW90	0-20				
Spectrum	ID	TW90S01	Pb	atten.	1.0+-			
Livetime(sec)	190062,00	Cast	date	07.02.2012	0.020			
Mass(g)	61,851	Count	date	11.02.2012				
Detector	S	Decay	days	4,00				
Geometry	L	Report	date	11.02.2012				
RADIONUCLIDE	PEAK	DATA	(using	GAMAEYES	method)			
Nuclide name	Energy (keV)	Yield (%)	Peak area	LC counts	GCPKS (mBq)	Net rate (mBq)	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)
U-235	185,71	57,20	3207,00	131,00	17,22	16,88	31,98	2,46
Th-234	63,29	4,80	2753,00	209,00	14,32	14,49	29,77	1,71
Pb-214	295,22	19,30	5223,00	92,00	28,25	27,48	24,95	0,67
Pb-214	351,93	37,60	8553,00	83,00	46,60	45,00	25,03	0,59
Bi-214	609,31	46,10	4805,00	72,00	26,16	25,28	24,52	0,65
Pb-210	46,54	4,25	2768,00	179,00	14,84	14,57	33,13	1,73
Ac-228	338,32	11,27	3778,00	86,00	19,78	19,88	35,97	1,05
Ac-228	911,20	25,80	3349,00	60,00	17,73	17,62	36,92	1,06
Ac-228	968,97	15,80	2366,00	118,00	12,41	12,45	34,32	1,43
Pb-212	238,63	43,30	26441,00	231,00	139,85	139,12	37,03	0,97
Tl-208C	583,19	30,37	4544,00	70,00	24,04	23,91	35,51	0,94
K-40	1461,00	10,67	7269,00	48,00	39,04	38,24	256,44	6,05
Cs-137	661,66	85,10	212,00	57,00	1,02	1,12	0,49	0,09
Be-7	477,60	10,52	89,00	76,00	0,50	0,47	1,34	0,70
Am-241	59,54	35,90	-188,00	260,00	-0,99	-0,99	-0,23	0,19
Th-230	67,67	0,38	92,00	150,00	0,48	0,48	7,61	7,56
SUMMARY	RADIONUCLIDE	ACTIVITIES						
Nuclide name	Activity (Bq/kg)	Error (Bq/kg)						
Th-234	29,77	1,71						
Rn-222	24,85	0,37	-	Wtd	ave.	of	Pb-214/Bi-214	
Pb-210	33,13	1,73						
Ra-228	35,99	0,66	-	Wtd	ave.	of	3xAc-228	
Ra-224	36,25	0,68	-	Wtd	ave.	of	Pb-212/Tl-208	
K-40	256,44	6,05						
Cs-137	0,49	0,09	-	Correct	to	11.02.2012		
Be-7	1,34	0,70	-	Correct	to	11.02.2012		
Be-7corr	1,41	0,74	-	Correct	to	07.02.2012		

## 11.2 AMS-Messergebnisse

### 11.2.1 Plutonium CologneAMS AMS-Messdaten

**Tabelle 44:** CologneAMS Plutonium-Messdaten aller gemessenen Bodenproben.

Probe	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	
TW0 0-20.5	0,02305 ±	0,00060	0,00406 ±	0,00016	0,178 ±	0,007
TW0 20-40.5	0,00470 ±	0,00024	0,00074 ±	0,00010	0,194 ±	0,032
TW8 0-20.5	0,04268 ±	0,00120	0,00751 ±	0,00034	0,177 ±	0,009
TW12 0-20.5	0,04330 ±	0,00124	0,00726 ±	0,00035	0,169 ±	0,009
TW32 0-20.5	0,03576 ±	0,00106	0,00699 ±	0,00035	0,198 ±	0,011
TW32 20-40.5	0,00288 ±	0,00020	0,00062 ±	0,00010	0,232 ±	0,041
TW40 0-20.5	0,02779 ±	0,00072	0,00528 ±	0,00020	0,192 ±	0,008
TW60 0-20.5	0,02446 ±	0,00082	0,00495 ±	0,00030	0,206 ±	0,014
TW0 0-20.6	0,07419 ±	0,00187	0,01354 ±	0,00046	0,184 ±	0,007
TW0 20-40.6	0,00317 ±	0,00020	0,00083 ±	0,00011	0,261 ±	0,038
TW8 0-20.6	0,04825 ±	0,00119	0,00858 ±	0,00028	0,179 ±	0,006
TW12 0-20.6	0,04314 ±	0,00121	0,00824 ±	0,00036	0,193 ±	0,009
TW32 0-20.6	0,04113 ±	0,00108	0,00748 ±	0,00290	0,183 ±	0,008
TW 40 0-20.6	0,03177 ±	0,00081	0,00569 ±	0,00021	0,180 ±	0,007
TW60 0-20.6	0,02581 ±	0,00074	0,00493 ±	0,00023	0,193 ±	0,010
HS0 0-20.6	0,06446 ±	0,00156	0,01134 ±	0,00034	0,177 ±	0,006
KR40 0-20.6	0,01880 ±	0,00046	0,00349 ±	0,00012	0,188 ±	0,007
KR0 0-20.6	0,04068 ±	0,00110	0,00771 ±	0,00032	0,191 ±	0,008
HS5 020.7	0,05576 ±	0,00135	0,01041 ±	0,00031	0,188 ±	0,006
HS8 020.7	0,05152 ±	0,00127	0,00921 ±	0,00030	0,180 ±	0,006
HS10 020.7	0,03263 ±	0,00082	0,00617 ±	0,00021	0,191 ±	0,007
HS30 020.7	0,03039 ±	0,00077	0,00586 ±	0,00021	0,194 ±	0,007
HS68 020.7	0,03392 ±	0,00088	0,00514 ±	0,00202	0,153 ±	0,006
HS90 020.7	0,03489 ±	0,00091	0,00646 ±	0,00024	0,187 ±	0,007
KR20 020.7	0,02851 ±	0,00090	0,00541 ±	0,00030	0,192 ±	0,011
KR30 020.7	0,03302 ±	0,00107	0,00593 ±	0,00035	0,181 ±	0,011
KR57 020.7	0,03053 ±	0,00091	0,00508 ±	0,00027	0,168 ±	0,009
KR98 020.7	0,01727 ±	0,00061	0,00350 ±	0,00023	0,205 ±	0,014
TW90 020.7	0,02320 ±	0,00085	0,00436 ±	0,00030	0,190 ±	0,014
HS5 020.8	0,05990 ±	0,00142	0,00981 ±	0,00028	0,165 ±	0,005
HS8 020.8	0,05291 ±	0,00126	0,00886 ±	0,00026	0,169 ±	0,005
HS10 020.8	0,03676 ±	0,00091	0,00603 ±	0,00020	0,165 ±	0,006
TW0 020.8	0,07983 ±	0,00190	0,01390 ±	0,00040	0,175 ±	0,005
TW8 020.8	0,05030 ±	0,00124	0,00953 ±	0,00030	0,191 ±	0,006
TW12 020.8	0,04470 ±	0,00122	0,00817 ±	0,00034	0,184 ±	0,008
TW40 020.8	0,03460 ±	0,00091	0,00635 ±	0,00024	0,185 ±	0,008
TW60 0.20.9	0,02590 ±	0,00093	0,00513 ±	0,00032	0,201 ±	0,013
TW90 0.20.9	0,02145 ±	0,00066	0,00407 ±	0,00022	0,191 ±	0,011
KR98 0.20.9	0,01884 ±	0,00056	0,00344 ±	0,00017	0,184 ±	0,010
KR57 0.20.9	0,02986 ±	0,00083	0,00574 ±	0,00025	0,194 ±	0,009
KR2,5 0.20.9	0,04624 ±	0,00118	0,00853 ±	0,00031	0,186 ±	0,007
KR20 0.20.9	0,03084 ±	0,00095	0,00592 ±	0,00031	0,194 ±	0,011
HS90 0.20.9	0,02909 ±	0,00073	0,00521 ±	0,00018	0,180 ±	0,007
HS68 0.20.9	0,02763 ±	0,00070	0,00475 ±	0,00017	0,173 ±	0,007
HS30 0.20.9	0,02982 ±	0,00076	0,00567 ±	0,00020	0,192 ±	0,007
HS3,5 0.20.9	0,05695 ±	0,00139	0,01068 ±	0,00033	0,189 ±	0,006
TW22 0.20.9	0,04857 ±	0,00135	0,00905 ±	0,00039	0,188 ±	0,009

### 11.2.2 Plutonium ANU AMS-Messdaten

**Tabelle 45:** ANU AMS Plutonium-Messdaten aller gemessenen Bodenproben.

Probe	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	
HS45 0-20	0,03555 ±	0,00167	0,00538 ±	0,00052	0,151 ±	0,016
HS0 0-20	0,06868 ±	0,00234	0,01253 ±	0,00075	0,182 ±	0,012
KR0 0-20	0,03670 ±	0,00167	0,00700 ±	0,00056	0,191 ±	0,017
KR40 0-20	0,02150 ±	0,00119	0,00362 ±	0,00039	0,168 ±	0,020
TW90 0-20	0,02278 ±	0,00162	0,00475 ±	0,00058	0,208 ±	0,029
TW60 0-20	0,02671 ±	0,00137	0,00480 ±	0,00046	0,180 ±	0,019
TW40 0-20	0,03797 ±	0,00173	0,00529 ±	0,00050	0,139 ±	0,014
TW32 0-20	0,04109 ±	0,00265	0,00832 ±	0,00116	0,203 ±	0,031
TW12 0-20	0,04243 ±	0,00356	0,00840 ±	0,00153	0,198 ±	0,040
TW8 0-20	0,05155 ±	0,00236	0,00959 ±	0,00098	0,186 ±	0,021
TW0 20-40	0,00278 ±	0,00053	0,00030 ±	0,00017	0,107 ±	0,065
TW0 0-20	0,07547 ±	0,00327	0,01494 ±	0,00142	0,198 ±	0,020
HS0 20-40	0,00271 ±	0,00053	0,00039 ±	0,00020	0,144 ±	0,080
TW60 20-40	0,00534 ±	0,00112	0,00125 ±	0,00054	0,234 ±	0,113
HS0 20-40	0,00271 ±	0,00053	0,00039 ±	0,00020	0,144 ±	0,080
HS45 20-40	0,04653 ±	0,00168	0,00819 ±	0,00070	0,176 ±	0,016
TW40 20-40	0,00996 ±	0,00122	0,00175 ±	0,00041	0,175 ±	0,047
HS45 0-20	0,03555 ±	0,00167	0,00538 ±	0,00052	0,151 ±	0,016
HS0 0-20	0,06868 ±	0,00234	0,01253 ±	0,00075	0,182 ±	0,012
KR0 0-20	0,03670 ±	0,00167	0,00700 ±	0,00056	0,191 ±	0,017
KR40 0-20	0,02150 ±	0,00119	0,00362 ±	0,00039	0,168 ±	0,020
TW90 0-20	0,02278 ±	0,00162	0,00475 ±	0,00058	0,208 ±	0,029
TW60 0-20	0,02671 ±	0,00137	0,00480 ±	0,00046	0,180 ±	0,019
TW40 0-20	0,03797 ±	0,00173	0,00529 ±	0,00050	0,139 ±	0,014

### 11.2.3 CologneAMS vs. ANU AMS: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse - Zusammenfassung

Tabelle 46: AMS  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse aller gemessenen Bodenproben.

Probe	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ CologneAMS	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ANU AMS
TW0 0-20.5	0,178 ± 0,007	0,198 ± 0,020
TW0 0-20.6	0,184 ± 0,007	
TW0 020.8	0,175 ± 0,005	
TW8 0-20.6	0,179 ± 0,006	0,186 ± 0,021
TW8 0-20.5	0,177 ± 0,009	
TW8 020.8	0,191 ± 0,006	0,191 ± 0,017
TW12 020.8	0,184 ± 0,008	0,181 ± 0,040
TW12 0-20.5	0,169 ± 0,009	0,198 ± 0,040
TW12 0-20.6	0,193 ± 0,009	
TW22 0.20.9	0,188 ± 0,009	
TW32 0-20.6	0,183 ± 0,008	0,203 ± 0,031
TW32 0-20.5	0,198 ± 0,011	
TW40 020.8	0,185 ± 0,008	
TW40 0-20.5	0,192 ± 0,008	0,139 ± 0,014
TW 40 0-20.6	0,180 ± 0,007	
TW60 0.20.9	0,201 ± 0,013	
TW60 0-20.6	0,193 ± 0,010	0,180 ± 0,019
TW60 0-20.5	0,206 ± 0,014	
TW90 0-20		0,208 ± 0,029
TW90 0.20.9	0,191 ± 0,011	
TW0 20-40.5	0,194 ± 0,032	0,107 ± 0,065
TW0 20-40.6	0,261 ± 0,038	
TW32 20-40.5	0,232 ± 0,041	
TW40 20-40		0,175 ± 0,047
TW60 20-40		0,234 ± 0,113
TW90 020.7	0,190 ± 0,014	0,208 ± 0,029
HS0 20-40		0,144 ± 0,080
HS0 0-20.6	0,177 ± 0,006	0,182 ± 0,012
HS3,5 0.20.9	0,189 ± 0,006	
HS5 020.8	0,165 ± 0,005	
HS5 020.7	0,188 ± 0,006	
HS8 020.8	0,169 ± 0,005	
HS8 020.7	0,180 ± 0,006	
HS10 020.7	0,191 ± 0,007	
HS10 020.8	0,165 ± 0,006	
HS30 020.7	0,194 ± 0,007	
HS30 0.20.9	0,192 ± 0,007	
HS45 0-20		0,151 ± 0,016
HS45 20-40		0,176 ± 0,016
HS68 020.7	0,153 ± 0,006	
HS68 0.20.9	0,173 ± 0,007	
HS90 020.7	0,187 ± 0,007	
HS90 0.20.9	0,180 ± 0,007	
KR0 0-20.6	0,191 ± 0,008	0,191 ± 0,017
KR2,5 0.20.9	0,186 ± 0,007	
KR20 020.7	0,192 ± 0,011	
KR20 0.20.9	0,194 ± 0,011	
KR30 020.7	0,181 ± 0,011	
KR40 0-20.6	0,188 ± 0,007	0,168 ± 0,020
KR57 020.7	0,168 ± 0,009	
KR57 0.20.9	0,194 ± 0,009	
KR98 020.7	0,205 ± 0,014	
KR98 0.20.9	0,184 ± 0,010	



### 11.3 Relative $^{239+240}\text{Pu}$ - und $^{137}\text{Cs}$ -Verluste in Oberböden

**Tabelle 47:** Tweespruit:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Inventar-Verlust normiert auf Graslandschaft und Oberboden 0-20 cm.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS		ANU AMS	
		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]	$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]
TW0	0 (Graslandschaft)	1,94	0,0	1,97	0,0
TW8 020	8	1,22 ± 0,02	-37 ± 0,6	1,37 ± 0,10	-31 ± 2,2
TW12 020	12	1,08 ± 0,02	-44 ± 0,8	1,08 ± 0,04	-45 ± 1,7
TW22 0.20	22	1,01 ± 0,02	-48 ± 1,0		
TW32 0-20	32	1,08 ± 0,09	-44 ± 3,7	1,02 ± 0,07	-48 ± 3,2
TW40 020	40	0,81 ± 0,01	-58 ± 0,7	0,82 ± 0,04	-58 ± 2,6
TW60 0.20	60	0,71 ± 0,01	-63 ± 1,2	0,69 ± 0,03	-65 ± 3,2
TW90 020	90	0,60 ± 0,02	-69 ± 2,0	0,63 ± 0,04	-69 ± 4,6

**Tabelle 48:** Tweespruit:  $^{137}\text{Cs}$ -Inventar-Verlust normiert auf Graslandschaft und Oberboden 0-20 cm.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	$^{137}\text{Cs}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]
TW0	0 (Graslandschaft)	56,06 ± 3,50	0,0
TW8 020	8	39,30 ± 4,50	-30 ± 3,4
TW12 020	12	30,69 ± 2,68	-45 ± 3,9
TW32 0-20	32	30,46 ± 3,45	-46 ± 5,2
TW40 020	40	24,07 ± 2,61	-57 ± 6,2
TW60 0.20	60	15,91 ± 2,18	-72 ± 9,8
TW90 020	90	15,09 ± 2,77	-73 ± 13

**Tabelle 49:** Harrismith:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Inventar-Verlust normiert auf Graslandschaft und Oberboden 0-20 cm.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS		ANU AMS	
		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]	$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]
HS0 0-20	0 (Graslandschaft)	1,47	0,0	1,41	0,0
HS3,5 0.20	4	1,34 ± 0,03	-8,8 ± 0,2		
HS5 020	5	1,28 ± 0,02	-13 ± 0,2		
HS8 020	8	1,05 ± 0,02	-28 ± 0,5		
HS10 020	10	0,72 ± 0,01	-51 ± 0,7		
HS30 0.20	30	0,64 ± 0,01	-56 ± 0,9		
HS45 0-20	45			0,71 ± 0,03	-50 ± 2,1
HS68 020	68	0,69 ± 0,05	-53 ± 3,8		
HS90 0.20	90	0,72 ± 0,01	-51 ± 0,7		

**Tabelle 50:** Kroonstad:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Inventar-Verlust normiert auf Graslandschaft und Oberboden 0-20 cm.

Probe	Kultivierungsdauer [a]	CologneAMS		ANU AMS	
		$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]	$^{239+240}\text{Pu}$ [mBq·cm <sup>2</sup> ]	Verlust [%]
KR0 0-20	0 (Graslandschaft)	0,99	0,0	0,96	0,0
KR2,5 0.20	3	0,91 ± 0,02	-8 ± 0,2		
KR20 0.20	20	0,65 ± 0,01	-34 ± 0,5		
KR30 020	30	0,49 ± 0,02	-51 ± 2,1		
KR40 0-20	40	0,48 ± 0,01	-52 ± 1,1	0,49 ± 0,03	-49 ± 3,0
KR57 0.20	57	0,69 ± 0,01	-30 ± 0,4		
KR98 0.20	98	0,43 ± 0,01	-56 ± 1,3		

## 11.4 Anleitungen zum Methodenteil

### 11.4.1 Anleitung zur Isolierung von Beryllium und Aluminium aus quarzhaltigen Gesteinsproben nach (Altmaier 2000)

1. Quarzgesteine herunter brechen auf Korngröße  $< 1,0$  mm.
2. Bestimmung der Gesteinsdichte nach der Anleitung von Altmaier et al.
3. Entfernung der Kleinpartikeln durch Aufschwemmen und Abdekantieren der wässrigen Phase. Mehrfachwiederholung.
4. Gesteinsproben mit der 2-3fachen Menge an 10 %ige HCl versetzen. Schütteln über mehrere Tage. Mehrfachwiederholung.
5. Waschung mit VE-H<sub>2</sub>O (18 MΩ).
6. Exakte Bestimmung des Gewichtes.
7. Quarze mit VE-H<sub>2</sub>O (entsprechend dem Probenvolumen) überschütten und Zugabe einer stöchiometrischen Menge an HF (48 %) um  $\sim 5$  % der Probenmenge (SiO<sub>2</sub>) aufzulösen, höchstens jedoch 10g Quarz (exotherme Reaktion). Reaktionsdauer 2-3 Tage.
8. Entfernung der Säure, Waschung mit VE-H<sub>2</sub>O. Mehrfachwiederholung.
9. Trocknung und Überprüfung der Reaktionsausbeute. Erneutes Ätzen ab Schritt 7.
10. Reine Quarzkomponente liegt vor.
11. Zugabe von inaktiver Be-Al-Trägerlösung zu Proben. Meist 1-2 mg Träger.
12. Überschütten der Proben mit VE-H<sub>2</sub>O und HF (48 %) bis Quarze in Lösung gegangen sind.
13. Nach vollständiger Auflösung, Überführung in Teflon<sup>®</sup>-Becherglas. Eindampfen bis zur Trockne ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ).
14. Nach dem Eintrocknen, drei Mal mit wenigen ml HF (48 %) und zuletzt mit HClO<sub>4</sub> (70 %) abrauchen.
15. Aufnahme der Probe in 10 M HCl. Entnahme eines Aliquots zur Aluminium-Bestimmung mittels ICP-MS.
16. Aufgabe auf Anionensäule (Länge 20cm, Durchmesser 1,1 cm), DOWEX<sup>®</sup> 1x8, gewaschen und konditioniert mit 40 ml 10 M HCl. Im Anschluss wird mit 20 ml 10 M HCl eluiert.
17. Aus dem eingengten, salzsauren Eluat des Anionentauschers werden die Hydroxide mit NH<sub>4</sub>OH (25 %) gefällt. Die Hydroxide werden zwei Mal umgefällt und mit schwach ammoniakalischem VE-H<sub>2</sub>O gewaschen. Abzentrifugieren der Hydroxide.

18. Trennung von Beryllium und Aluminium durch Kationentauscher DOWEX<sup>®</sup> 50Wx8. Konditionierung mit 40 ml 1 M HCl.
19. Die gewaschenen Hydroxide werden in wenig 1M HCl gelöst und auf die Säule gegeben.
20. Nach einem Vorlauf von 45 ml 1 M HCl wird die Berylliumfraktion mit weiteren 100ml 1 M HCl eluiert. Aluminium kann mit anschließenden 50 ml 4,5 M HCl eluiert werden.
21. Getrennte Be-,Al-Fractionen werden eingeeengt, in die Hydroxide überführt und zwei Mal umgefällt und mit schwach ammoniakalischem VE-H<sub>2</sub>O gereinigt.
22. Die Hydroxide werden anschließend in Quarztiegel überführt und bei 900°C für mehrere Stunden geglüht.
23. BeO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden ausgewogen und mit Kupferpulver (Verhältnis 1:5) in die entsprechenden AMS-Targethalter gepresst.
24. AMS-Messung.

#### **11.4.2 Anleitung zur Isolierung von Beryllium und Aluminium aus quarzhaltigen Gesteinsproben nach (Kohl und Nishiizumi 1992)**

1. Quarzproben werden auf eine Korngröße < 1 mm herunter gebrochen.
2. Entfernung von Kleinstpartikeln.
3. Über Nacht werden die Proben in ein Säurebad aus konz. HCl und H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> gelegt, um Karbonate und Eisenoxide zu lösen. Carbonate stören den Trennungsgang durch Bildung von unlöslichem CaF<sub>2</sub>. Viel Eisen würde bei der späteren Hydroxid-Fällung stören. Je nach Reinheit des Quarzes wird dieser Schritt 3-9 Mal wiederholt. Im Anschluss jeder Reinigung erfolgt eine Waschung mit 18 MΩ H<sub>2</sub>O.
4. Um atmosphärisches Beryllium sowie alle übrigen Fremdmineralien zu entfernen, werden die zuvor gereinigten Quarze in ein Säurebad aus HF (1-2 %) und HNO<sub>3</sub> (1-2 %) überführt. Die Ätzung geschieht im Ultraschallbad und unter Zuführung von Wärme.
5. Bevor die Quarze mit ~ 10 ml konz. HF (40 %) pro Gramm Quarz vollständig gelöst werden, werden ~ 300 µg <sup>9</sup>Be- und ~ 1,5 mg <sup>27</sup>Al-Trägerlösung hinzugegeben. Sie dienen dazu, die geringen Be- und Al-Gehalte im Quarz makroskopisch handhaben zu können. Die Ätzung geschieht bei 100°C über Nacht.

6. Nach dem vollständigen Auflösen der Quarzproben, werden die Rückstände 4 x mit  $\text{HClO}_4$  abgeraucht. Dies ist notwendig, um unlösliche Fluoride in lösliche Perchlorate zu überführen. Aluminium wird dabei von Fluoriden befreit und gleichzeitig wird Bor aus dem System abgeraucht, was zur Reduzierung von Isobareninterferenzen bei der AMS führt.
7. Nach dem Abrauchen mit  $\text{HClO}_4$  werden die Rückstände in 5 ml  $\text{HNO}_3$  aufgenommen und zentrifugiert (10 min, 3000 rpm), um nicht gelöste Rückstände zu entfernen. Der Überstand wird entnommen und die Lösung anschließend auf 100 ml aufgefüllt (18 MΩ  $\text{H}_2\text{O}$ ). Aus ihr wird ein 1 % Aliquot entnommen. Dies dient, neben der zugeführten Trägerlösung, der Bestimmung des intrinsischen Al-Gehalts via ICP.
8. Als nächstes folgt eine Anionen Säulenchromatographie. Sie dient der Entfernung von noch vorliegendem Fe und Ti. Mit 60 ml 9 M HCl werden die mit BioRad AG<sup>®</sup> 1-X8, 100-200, gefüllten Säulen konditioniert. Die in 5 ml 9 M HCl gelösten Proben werden vorsichtig auf die Säule gegeben und anschließend mit ~ 40 ml 9 M HCl nachgewaschen. Das Eluat wird bis zur Trockne reduziert. Eisen bildet bei hohen Säurekonzentrationen Chloride und komplexiert am Austauscherharz, wohingegen Be und Al als Kationen die Säule durchlaufen.
9. Viel Titan in den Proben kann den AMS-Ionenstrom reduzieren und somit schlechtere Zählausbeuten hervorrufen. Zur Verringerung der Ti-Konzentrationen wird das Element durch gezielte pH-Einstellung ausgefällt. Hierzu wird die Probe in HCl/18 MΩ  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf pH 2-3 gebracht. Durch vorsichtige Zugabe von 3 %iger  $\text{NH}_4\text{OH}$  wird der pH-Wert auf 3,8-4,0 eingestellt. Nach Schütteln und Zentrifugieren enthält der Überstand Be und Al, wohingegen Titan als Hydroxid-Niederschlag vorliegt.
10. Die Elemente Be und Al werden durch die anschließende Kationen-Säulenchromatographie voneinander getrennt. Hierzu wird die mit BioRad AG<sup>®</sup> 50W-X8 gefüllte Säule zunächst mit 60 ml 18 MΩ  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend mit 60 ml 9 M HCl, 60 ml 4,5 M HCl und 60 ml 1 M HCl konditioniert. Die in 5 ml 1 M HCl aufgenommene Probe wird vorsichtig auf die Säule gegeben und mit 60 ml 1 M HCl nachgewaschen. Mit 160 ml 1 M HCl wird die Be-Fraktion eluiert. Mit 80 ml 1 M HCl wird die Säule gespült bevor mit weiteren 80 ml 4,5 M HCl der Al-Fraktion eluiert wird. Beide separat aufgefangenen Fraktionen werden bei 110°C zur Trockne eingedampft.
11. Als weiteren Reinigungsschritt werden die Elemente Beryllium und Aluminium einer erneuten Hydroxid-Fällung unterzogen. Dies reduziert nochmals störende Elemente und reinigt die Proben ein letztes Mal auf. Die zuvor chromatographisch getrennten

und getrockneten Elemente werden in jeweils 2 ml 3 M HCl aufgenommen. Für die Be-Fällung wird die Probenlösung mit  $\text{NH}_3$  auf  $\text{pH} = 9-10$  eingestellt. Für Al wird  $\text{pH} = 8$  eingestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass Al ab  $\text{pH} = 9$  erneut anfängt in Lösung zu gehen. Eine exakte Einhaltung des  $\text{pH}$ -Wertes ist daher obligatorisch. Die Hydroxide werden mehrmals gewaschen und umgefällt. Anschließend werden sie in Quarz-Tiegel überführt und bei  $700^\circ\text{C}$  für mindestens 30 min geglüht.

12. Als letzten Aufarbeitungsschritt wird  $\text{BeO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Nb-Pulver im Verhältnis 1:4 verrieben und in entsprechende AMS-Probenhalter pneumatisch gepresst.
13. AMS-Messung.

#### **11.4.3 Anleitung zur Isolierung von Plutonium aus Bodenproben zur anschließenden Elektrodeposition und $\alpha$ -Messung**

1. Etwa 30 g des Probenmaterials werden in zwei 25 ml Keramiktiegel aufgeteilt und im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  bis zu konstantem Gewicht getrocknet.
2. Die Proben werden mit einer bekannten Menge  $^{242}\text{Pu}$  ( $\sim 400\text{pg}$  oder  $10^{11}$   $^{242}\text{Pu}$ -Atome) versetzt und bei  $80^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.
3. Die Proben werden durchmischt und anschließend bei  $450^\circ\text{C}$  für 8 h verascht.
4. Die veraschten Proben in den beiden Tiegeln werden in einem 100 ml Becher vereint, mit  $\sim 70$  ml 8 M  $\text{HNO}_3$  überschüttet und mit einem Uhrglas abgedeckt. Das Plutonium wird bei  $70^\circ\text{C}$  für 24 h ausgelaugt. Mit  $\sim 5$  ml 8 M  $\text{HNO}_3$  werden die Tiegel versetzt und 1 h bei  $40^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden die 5 ml Waschlösung zum 100 ml Becherinhalt hinzugefügt.
5. Die saure Probenlösung wird in ein Zentrifugenröhrchen überführt, geschüttelt und die Phasen bei 3000 rpm (5 min) getrennt. Der Überstand wird in ein weiteres Zentrifugenröhrchen geschüttet. Der Rückstand wird mit 10 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  versetzt, kräftig geschüttelt und erneut zentrifugiert. Die Überstände werden zusammengeführt.
6. Durch das Hinzufügen von  $\sim 1$  g  $\text{NaNO}_2$  werden die Plutonium-Ionen in der Lösung in die Oxidationsstufe 4+ überführt.
7. Die blau/grünliche reduzierte Lösung wird auf eine Anionensäule gegeben, die zuvor konditioniert wird. Die Konditionierung folgt folgenden Schritten:

- 7.1 6,5 g des Austauscherharzes BioRad AG<sup>®</sup> 1-X8 100-200 (chloridform) werden in wenigen Millilitern 18 MΩ H<sub>2</sub>O gelöst und in eine Säule mit 1 cm Durchmesser gegeben. Es sollten keine Blasen sichtbar sein.
- 7.2 15 ml 18 MΩ H<sub>2</sub>O werden hinzugefügt und das Harz mit 15 ml 8 M HNO<sub>3</sub> chloridfrei gewaschen.
8. Die Pu<sup>4+</sup>-Lösung wird auf die konditionierte Säule aufgegeben.
9. Nach Durchlaufen der Probenlösung wird mit 25 ml 8 M HNO<sub>3</sub> gewaschen, um Elemente wie U, Po und Fe von der Säule zu spülen.
10. Vorhandenes Thorium kann mit 60 ml 12 M HCl eluiert werden.
11. 1,45 g NH<sub>4</sub>I werden in 100 ml konz. HCl gelöst und auf 70°C erwärmt.
12. Nach einer kurzen Abkühlphase wird die frisch angesetzte NH<sub>4</sub>I/HCl-Lösung auf die Säule gegeben, um Pu<sup>4+</sup> zu Pu<sup>3+</sup> zu reduzieren und zu eluieren.
13. Das Plutonium-haltige Lösung wird auf 85°C erwärmt und zur Trockne überführt.
14. ~ 4 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden hinzugefügt, um vorhandenes Iod zu entfernen. Noch vorliegendes Ammoniumnitrat wird durch die Zugabe von ~ 4 ml konz. HCl vertrieben. Es wird erneut bis zur Trockne erhitzt. Eine erneute Zugabe von etwa 4 ml konz. HNO<sub>3</sub> vertreibt die restlichen Chloride. Die Lösung wird getrocknet.
15. Der Rückstand wird in ~ 2ml konz. HNO<sub>3</sub> aufgenommen und ~ 20 mg NaNO<sub>2</sub> werden hinzugefügt, um Plutonium erneut in die Oxidationsstufe 4+ zu überführen.
16. Die Lösung wird auf einen zweiten Anionentauscher gegeben. Die Säule wird wie folgt konditioniert:
  - 16.1 1,7 g BioRad AG<sup>®</sup> 1-X8 100-200 (chloridform) werden in wenigen Millilitern 18 MΩ H<sub>2</sub>O gelöst und auf eine Säule mit 7 mm Durchmesser gegeben.
  - 16.2 Mit weiteren 15 ml 18 MΩ H<sub>2</sub>O wird gespült und anschließend mit 15 ml 8 M HNO<sub>3</sub> die Säule chloridfrei gewaschen.
17. Die Probenlösung wird auf die Säule gegeben. Nach Durchlaufen werden weitere 15 ml 8 M HNO<sub>3</sub> hinzugegeben, um störende Elemente wie U, Po und Fe von der Säule zu spülen.
18. 0,869 g NH<sub>4</sub>I werden in 60 ml konz. HCl langsam bis 70°C erwärmt.
19. Nach kurzer Abkühlung wird die frisch angesetzte, warme NH<sub>4</sub>I/HCl auf die Säule gegeben, wobei das Plutonium reduziert und gleichzeitig eluiert wird.
20. Die Plutoniumhaltige Lösung wird bei 85°C eingengt.
21. Der Rückstand wird in ~ 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> aufgenommen, um Iod zu vertreiben. Ammoniumnitrate werden durch die Zugabe von 2 ml konz. HCl abgeraucht. Nach

Trocknung wird der Rückstand erneut in 2 ml konz.  $\text{HNO}_3$  aufgenommen, um die restlichen Chloride zu entfernen. Die Lösung wird eingetrocknet.

22. Nach der strengen chemischen Aufreinigung werden die Proben dann für die Elektrodeposition auf polierte Edelstahlplättchen präpariert.
23. Der Rückstand wird in 1,5 ml 9 M  $\text{HCl}$  und 1 ml 0,3 M  $\text{NaSO}_4$  gelöst und zur Trockne gebracht.
24. Unter Hinzugabe von 0,3 ml 18M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird der Rückstand auf  $> 200^\circ\text{C}$  erhitzt, bis der Rückstand sich vollkommen aufgelöst hat. Anschließend werden 4 ml destilliertes Wasser hinzugefügt.
25. Um den pH-Bereich der Lösung auf 2,1-2,4 einzustellen, werden 2 Tropfen Thymolblau hinzugegeben. Im Anschluss wird solange 25 %  $\text{NH}_3$  hinzugefügt, bis die Lösung eine apricot-Farbe annimmt.
26. Die Lösung wird in eine Elektrolysezelle überführt und das Plutonium bei 1 Ampère für 1 h elektrochemisch auf einer polierten Edelstahloberfläche abgeschieden.

## 12. Abkürzungsverzeichnis

A	Ampère
a	Jahr
AMS	Accelerator Mass Spectrometry (Beschleuniger-Massenspektrometrie)
ANU	Australian National University
at	Atome
Bq	Becquerel ( $s^{-1}$ )
d	day (Tag)
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
ka	$10^3$ Jahre
kT	$10^3$ Tonnen
KAK	Kationenaustauscherkapazität
M	$Mol \cdot l^{-1}$
m	Meter
Ma	$10^6$ Jahre
MDK	max./min Dauer der Bewirtschaftung (Jahre)
MJT	mittlere Jahrestemperatur
MNM	max. Niederschlagsmenge
MΩ	Megaohm ( $10^6$ Ohn)
n	(Proben-)Anzahl; nano $10^{-9}$
NTBT	Nuclear Test Ban Treaty
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
P	peta $10^{15}$
re	releached. Erneute Auslaugung
s.	siehe
s	Sekunde
s.d.	standard diviation (Standardabweichung)
t	$10^3$ kg
ü. M.	über Meeresspiegel
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt (barn)
$\rho$	Dichte ( $g \cdot cm^{-3}$ )
$\Phi$	geomagnetische Breite



### 13. Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. H.H. Coenen danke ich für die Unterstützung und das rege Interesse an dieser Arbeit sowie die Möglichkeit, in diesem Fachbereich promovieren zu können. Er hatte stets ein offenes Ohr für alle Belange innerhalb und abseits dieser Arbeit und des Studiums. Prof. Tibor J. Dunai danke ich von Herzen für die konkreten Aufgabenstellungen. Neben der finanziellen Unterstützung waren es auch seine internationalen Kontakte, die es mir ermöglichten, einen Auslandsaufenthalt in Canberra (Australien) zu absolvieren. Darüber hinaus danke ich Prof. Dunai für die kollegiale, vertrauensvolle und freundliche Betreuung und die tolle Zusammenarbeit. Ohne seine organisatorischen Unterstützungen wäre diese Arbeit in dieser Form nicht zu Stande gekommen.

Herrn Uwe Otto sei an dieser Stelle für die enorme moralische und freundschaftliche Unterstützung während der gesamten Diplom- und Promotionszeit zu danken. Vom ersten bis zum letzten Tag galt Herr Otto für mich als Konstante in der Nuklearchemie. Damit wurde Uwe Otto zu einem sehr hochgeschätzten Kollegen und Freund.

Prof. Keith Fifield und Dr. Steve Tims von der ANU (Department of Nuclear Physics), Australien, danke ich für die spannende und lehrreiche Zeit in Canberra. Die dort erlernte Pu-Aufarbeitungstechnik war mit einer der Schlüsselschritte zum Gelingen dieser Arbeit. Ich danke besonders für den Aufenthalt und die geselligen Abende.

Dr. Georg Delisle, BRG Hannover, möchte ich herzlich für die Bereitstellung der antarktischen Gesteinsproben danken. Die an ihnen durchgeführten Experimente zu den entsprechenden Fragestellungen ermöglichten mir die Diplomarbeit und Teile der Dissertation. Besonders danke ich Herrn Delisle für wesentliche Impulse bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse. Dies gilt auch für Dr. Steven Binnie und Ariane Liermann, Geologie und Mineralogie Uni Köln, die mich tatkräftig bei der Aufarbeitung der Quarzproben für den neuen CologneAMS-Beschleuniger unterstützt haben. Daran anschließend danke ich auch PD Dr. Alfred Dewald, Dr. Stefan Heinze und Claus Feuerstein, Kernphysik der Universität zu Köln, für ihr Engagement Plutonium auf der CologneAMS zu messen. Ohne ihre Hilfe wären die vielen Messungen in diesem Umfang nicht realisierbar gewesen.

Prof. Wulf Amelung und Dr. Alexandra Sandhage-Hoffmann danke ich für die Möglichkeit der Untersuchung der südafrikanischen Bodenproben. Besonders danke ich ihnen für die

wissenschaftliche Fragestellung und der gute Zusammenarbeit sowie die Unterstützung hinsichtlich der geologischen Interpretation.

Prof. Dr. K. Thiel danke ich für die spannenden astrophysikalischen Gespräche, die meinen Horizont exorbitant erweitert haben. Herrn Dr. Kuczewski danke ich für die finanzielle Unterstützung und der anfänglichen Betreuung.

Meine besondere Dankbarkeit gilt meiner Frau Doris, die mich stützend durch mein Studium und während dieser Arbeit begleitet hat. Zudem war sie der größte Motivator in den wichtigsten Momenten. Daran anknüpfend möchte ich meinen Eltern danken, die mich in allen Lebenslagen unterstützt und gefördert haben, insbesondere meinem Vater, der stets ein offenes Ohr für wissenschaftliche Belange hatte und mit gezielten Fragestellungen diese Arbeit abrunden konnte.



Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. H. H. Coenen betreut worden.

Köln, 21.März 2013

